

博 士 論 文

溶銑脱硫および転炉脱リン・脱炭工程の 生産性および効率性の向上に関する研究

金沢大学大学院自然科学研究科

機械科学専攻

次世代鉄鋼総合科学講座

学籍番号 1624032016

氏名 山崎 強

主任指導教官名 松宮 徹

提出月日 平成 31 年 1 月

目 次

第 1 章 序論

1.1	本研究の背景および目的	1
1.2	本研究の対象とする技術課題	3
1.2.1	底吹きガス吹き込み技術に関する課題	4
1.2.2	機械攪拌式脱硫技術に関する課題	6
1.3	本論文の構成	9
	参考文献	10

第 2 章 機械攪拌式溶銑脱硫における脱硫剤溶融性の影響

2.1	緒言	12
2.2	実験方法	12
2.3	実験結果	15
2.3.1	脱硫挙動	15
2.3.2	フラックス凝集性	17
2.4	考察	19
2.4.1	脱硫速度	19
2.4.2	フラックス凝集性の影響	21
2.4.3	溶融フラックスの影響	24
2.4.3.1	フラックス液相率の推定	24
2.4.3.2	サルファイドキャパシティの推定	29
2.5	結言	32
	参考文献	33

第 3 章 ガス吹き込みノズル先端部の凝固鉄生成限界とガス冷却能

3.1	緒言	35
3.2	実験方法	36
3.3	実験結果	39

3.4	考察	43
3.5	結言	51
	参考文献	51
第 4 章 結論		
4.1	本研究の総括	53
4.2	本研究の工学的意義と今後の課題	54
	参考文献	55
	副論文	56
	謝辞	57

第 1 章 序論

1.1 本研究の背景および目的

日本における製鋼法は、1953 年の LD 転炉の工業化に伴い、平炉法から純酸素上吹き転炉法に急速に転換していった¹⁾。LD 転炉は、オーストリアの Linz と Donawitz にて初めて工業化されたことから、その頭文字をとり LD 転炉と呼ばれているが、上吹き酸素の多量供給による高い生産性に加え、空気を底吹きするベッセマー転炉やトーマス転炉の課題であった窒素ピックアップや温度低下の課題を解決した。純酸素は開発された水冷の上吹きランスから供給され、脱珪、脱りん、脱炭などの精錬反応の酸素源としてだけでなく、鋼浴の攪拌エネルギー源としての役割を担った。

一方、転炉の炉底から酸素を吹き込むことにより反応効率が向上することは、トーマス転炉での酸素付加の結果から明らかになっていたが、多量の酸化反応熱による底吹きの異常損耗課題から実用化には至っていなかった。この底吹きの異常損耗課題から酸素供給は上吹き酸素に限られていたが、2 重管羽口の開発により羽口損耗が大幅に改善され、底吹き転炉の実用化が図られた²⁾。底吹き転炉は、上吹き転炉と比較して、精錬終了時の鋼浴中、及び、スラグ中の酸素濃度が低く、その結果、鉄や Mn の歩留りが高い等の精錬特性を示した。更に、底吹きによる冶金特性の向上効果は、底吹きガスを上吹きガスの 10% 程度供給できれば、底吹き転炉で得られた効果が得られることが明らかとなり³⁾、1980 年代以降、各社に上吹き転炉に底吹きガス供給機能を付与した上底吹き転炉が次々と導入され、殆どの転炉が上底吹き転炉となっていった⁴⁾。このようにして底吹き攪拌は転炉に欠くことのできない機能となったが、底吹き羽口の損耗は底吹きノズル配置、冷却ガス制御、羽口耐火物の改善により大幅に改善されてきたものの、現在でも底吹き羽口が埋設された炉底が炉寿命のネック部位であり、炉底耐火物の厚みを大きくとることや炉底の補修を行うことで炉寿命の延命処置を施しており、底吹き羽口の損耗改善に対するニーズは依然として高い。

転炉生産性の向上が図られる一方、高級鋼ニーズや省エネルギー化ニーズの高まりに対し、溶銑予備処理プロセスが導入され、低硫・低りん鋼の製造や精錬の結果発生するスラグ発生量の低減が図られた⁵⁾。Fig.1.1 に製鋼精錬プロセスの一例を示す。酸化反応により溶鉄中の Si、P、C を除去する脱珪、脱りん、脱炭処理に対し、還元反応により S を除去する脱硫処理は、低硫化ニーズへの対応のため、1960 年代ごろより転炉精錬から処理の分離が図られた。脱硫処理は、主としてガスにより攪拌を行うインジェクション方式と耐火性の攪拌羽により攪拌を行う機械攪拌方

式の2つの方式が採用された⁶⁾⁻⁷⁾。脱りん処理は生産性向上効果と設備投資回収性の観点から、攪拌容器として溶鉄輸送を担う混鉄車・溶鉄鍋で行う方式や転炉型の専用炉で行う方式が 1970 年代から採用され、転炉での脱炭処理から分離されて多様な処理が行われるようになった。溶鉄の輸送手段である混鉄車や溶鉄鍋で処理を行う場合、容器容量が限られているため溶鉄こぼれ等の懸念から付与される攪拌力には限界があり、脱硫処理、脱りん処理のいずれにおいても精錬剤である CaO の溶解性促進のため CaF_2 が使用された⁸⁾。1990 年代以降は、精錬により発生するスラグの埋め立て先が減少していく課題からスラグ発生量の抑制が一層求められ、環境課題から CaF_2 削減が強く指向された結果、溶鉄予備処理の効率化が積極的に図られ、脱硫処理は機械攪拌方式が増大し、脱りん処理は転炉型の処理方式が増大した。さらに脱りん処理では、スラグリサイクル促進による精錬剤利用効率の向上や熱裕度向上の観点から、脱りん処理の後、スラグのみを炉外に排出し、続けて脱炭処理を行う多機能転炉法が開発された⁹⁾。機械攪拌方式の脱硫処理は、ガス吹き込みを行うインジェクション方式と比較して、耐熱性の攪拌羽を使用して攪拌を行うため、溶鉄浴の飛散を抑制しつつ強い攪拌力を付与することができ、溶鉄表面上の脱硫剤を溶鉄内に巻き込ませることで脱硫剤の利用効率を増大させることができる。しかしながら、機械攪拌方式といえども溶鉄輸送容器内に付与できる攪拌力には限界があり、また、脱りん処理のような酸化発熱による熱付与が無く、温度条件的にも厳しいため、脱硫処理では精錬剤の溶融性促進に対するニーズが高い。

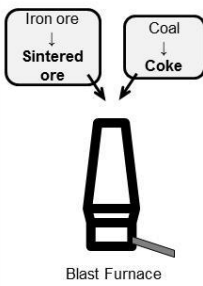
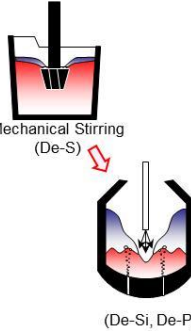


		Ironmaking	Steelmaking		
Process					
Content (mass%)	S	0.030	0.003~0.010		<0.001
	Si	0.4~0.6	<0.01		
	P	0.10	0.01~0.04	<0.01~0.02	
	C	4.5	3.8	0.05~0.10	○
	(H,O)				○

Fig.1.1 Typical process flow of steelmaking.

そこで、本研究では、上記のニーズに対応すべく、製鋼工程での還元精錬の基幹プロセスである機械攪拌式溶銑脱硫と酸化精錬の基幹プロセスである転炉を対象としてプロセスの生産性および効率性を向上させることを目的とした。機械攪拌式脱硫に関しては、脱硫剤の反応性が精錬時間やスラグ発生量に大きな影響を与えるため、脱硫剤の反応性を促進する手段として脱硫剤の溶融性に着目して検討を行った。また、転炉に関しては、底吹き攪拌を担う底吹き羽口の冷却安定性の確保が転炉の寿命を決める、即ち、転炉の生産性を決める重要な技術であることから、底吹きガスが底吹き羽口冷却に与える影響に着目して検討を行った。

1.2 本研究の対象とする技術課題

製鋼工程では、鋼の不純物として Si、P、S、C の除去を行うが、Si、P、C が SiO_2 、 P_2O_5 、CO の形態で酸化除去されることに對し、S は $\text{CaO} + \underline{\text{S}} \rightarrow \text{CaS} + \underline{\text{O}}$ のように還元反応により除去される。Fig.1.2 に製鋼工程の典型的な分割精錬プロセスを示すが、S は機械攪拌式で、Si、P、C は上吹き酸素と底吹き攪拌を有する転炉型精錬炉で処理が行われる。また、転炉型精錬炉での酸化精錬は、精錬剤である CaO の利用効率向上の観点から、脱珪・脱りん処理を行った後に、発生したスラグと溶鉄を炉外に排出することでスラグと溶鉄を分離し、その後、同一、あるいは、別の転炉型精錬炉に溶鉄を装入し、脱炭処理と低 P 濃度域までの脱 P 処理を行っている。

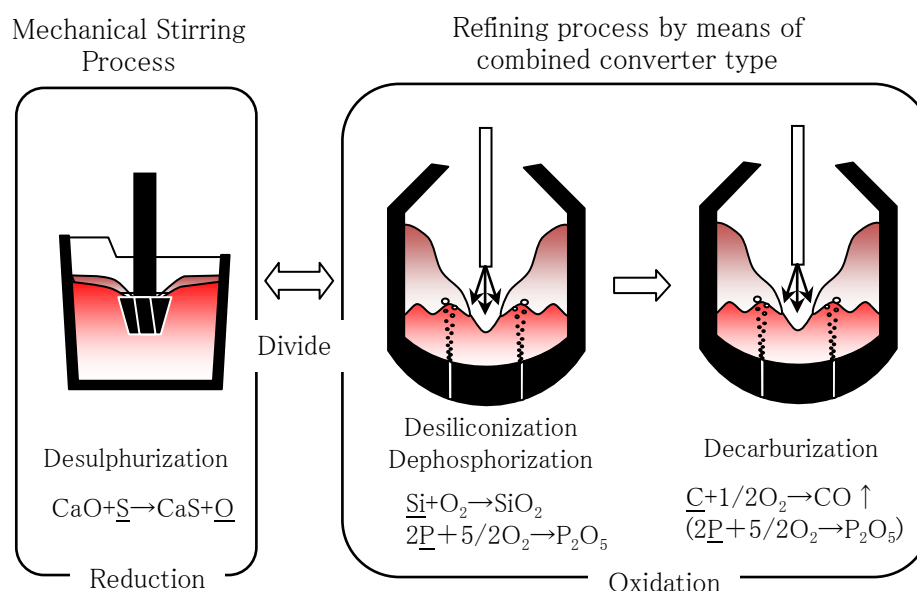


Fig.1.2 Divided refining process in pursuit of reaction efficiency.

脱硫処理は、輸送容器である溶鉄鍋を処理容器としながらも機械攪拌式を採用することで、比重の小さい精錬剤を限られた攪拌条件で効率良く溶鉄内に巻き込ませられるが、還元反応であるが故に酸素を付与できないため、酸化発熱による熱付与がなく、精錬剤の溶融には不利な条件である。反応を促進させる上で、精錬剤の溶融性向上を積極的に図っていく必要がある。

一方、転炉型精錬炉での酸化精錬は上吹き酸素により行われるが、溶鉄中の Si、P、C の酸化反応を促進させるには溶鉄浴への強い攪拌力の付与が必要である。特に、溶鉄中の不純物濃度の低下する処理の末期には、反応サイトである上吹き酸素を吹き付けている部位(火点)への不純物元素の移動を促進させる必要があり、攪拌が不十分な場合、火点で鉄の酸化が進行することで多量の FeO が生成し、鉄歩留りの低下を招いてしまう。攪拌手段としての底吹きガスによる攪拌は、底吹き羽口に埋設されたガス吹き込みノズルで行なわれる。ガス吹き込みノズルは耐熱性・耐酸化性の観点から主にステンレス製が用いられているが、先端が溶鉄と接しているため冷却が不足すると損耗が進行し、特に脱炭処理の後半では、溶鉄温度はステンレスの融点より高くなるため、冷却不足の場合、著しい損耗が生じてしまう。安定した底吹きガスの吹き込みを行うためには、吹き込まれた底吹きガスによりノズル先端部の冷却状態を制御することが必要である。

本研究では、精錬剤の中でも特に温度条件の厳しい脱硫フラックスの溶融性と転炉での攪拌手段として重要な役割を果たしている底吹きガス吹き込み羽口の冷却性に関する定量的評価ならびにそれらが精錬プロセスの生産性や効率性に及ぼす影響を主な対象とした。以下、機械攪拌式脱硫技術、底吹きガス吹き込み技術に関連する技術課題について述べる。

1.2.1 機械攪拌式脱硫技術に関する課題

脱硫反応は他の不純物除去と異なり還元反応であるため、他の酸化反応から分離し、脱珪、脱りん、脱炭より前の工程で精錬処理を実施するようになった。Fig.1.3 に脱硫プロセスを、Table1.1 に脱硫プロセスで使用される精錬剤を示す。精錬剤としては、反応性の高い CaC_2 や Na_2CO_3 が使用されていたが、反応性が高い反面、安全性や管理の課題が大きく、 CaO を主体として、強力な溶融促進剤である CaF_2 が使用されるようになった。この CaO - CaF_2 系精錬材は高い溶融性を有するため、攪拌力が比較的弱い条件においても脱硫性を確保することができ、溶鉄の輸送容器である混鉄車や溶鉄鍋において脱硫処理が行われていた。処理方式は脱硫剤を巻き込ませる機械攪拌方式が併用されてきた。インジェクション方式は、設備設置負荷が小さく、また、ガス攪拌であるため比較的強い攪拌力を得ることができたが、吹き込まれ溶鉄表面に浮上した精錬フラ

ックスを再び溶鉄内まで巻き込ませるほどの攪拌力はないため、精錬剤の使用量が多くなるといった課題があった。一方、機械攪拌式は設備設置の負荷が高いものの溶鉄上の精錬剤を溶鉄内に巻き込ませることで精錬剤の使用量を抑制できるメリットがある。また、インジェクション方式では、高い反応性を有するMgも使用されているが¹⁰⁾、低硫鋼を安定して製造できるメリットはあるものの、Mgのコストが高いのが課題である。

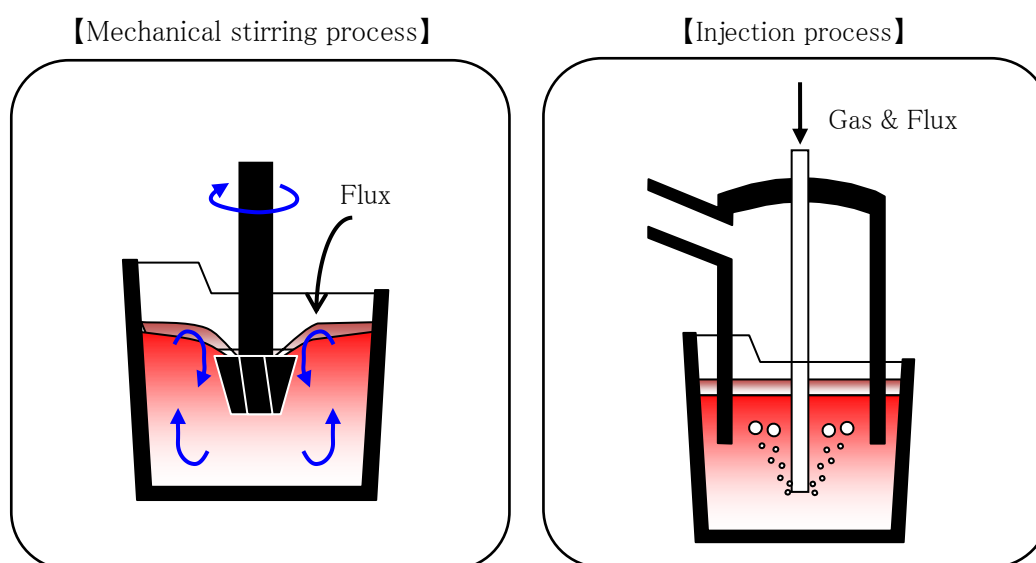


Fig.1.3 Hot metal desulphurization process.

Table 1.1 Flux used in desulphurization process.

Flux	Main composition	Advantage	Disadvantage
Fluorite	CaF_2	Dissolution enhancement	Fluoride elution
Aluminum ash	Al_2O_3 + M.Al	Dissolution enhancement	Decrease CaO activity
Sodium carbonate	Na_2CO_3	High sulfide capacity	Refractory erosion, White smoke
Calcium carbide	CaC_2	High sulfide capacity	Expensive, Explosiveness
Metallic Mg	Mg	High sulfide capacity	Expensive, Explosiveness

スラグ削減ニーズの更なる高まりに加え、1990 年頃からの環境影響懸念から CaF_2 使用量の制限が求められるようになったことを契機に、溶鉄表面上のスラグを溶鉄内に循環させ、スラゲー溶鉄間の反応性を向上させることでスラグ発生量を削減できる機械攪拌方式の良さが見直され、機械攪拌方式を採用する工場が増大し、主たる脱硫処理方式となった^{11)~15)}。近年、機械攪拌方式の脱硫処理が見直されていく中、機械攪拌方式での攪拌性の影響や精錬剤の添加方法等の検討が積極的に行われている^{16)~18)}。一方で、精錬剤については、溶鉄との反応性を促進するため溶融性の検討が必要であるが、機械攪拌式における脱硫剤の溶融状態と脱硫性の関係について調査したものは少ない。機械攪拌式では脱硫剤の凝集現象が反応面積の低下という形で脱硫挙動に大きな影響を及ぼすことが分かってきているが、高溶融条件での凝集挙動について検討されたものは殆どなく、プロセスの効率性を追求していく上で、高溶融条件下での凝集現象の影響を定量化していく必要がある。

1.2.2 底吹きガス吹き込み技術に関する課題

底吹きガスの吹き込みは、酸素を吹き込む方式と、酸素を吹き込まない方式の2つに大別される。Fig.1.4 に底吹きガスの吹き込み方式を示す。酸素を吹き込む方式は、酸素の発熱による熱負荷から羽口を保護するため、2重管羽口が使用され、内側から酸素が、外側から冷却用ガスが吹き込まれる¹⁹⁾。

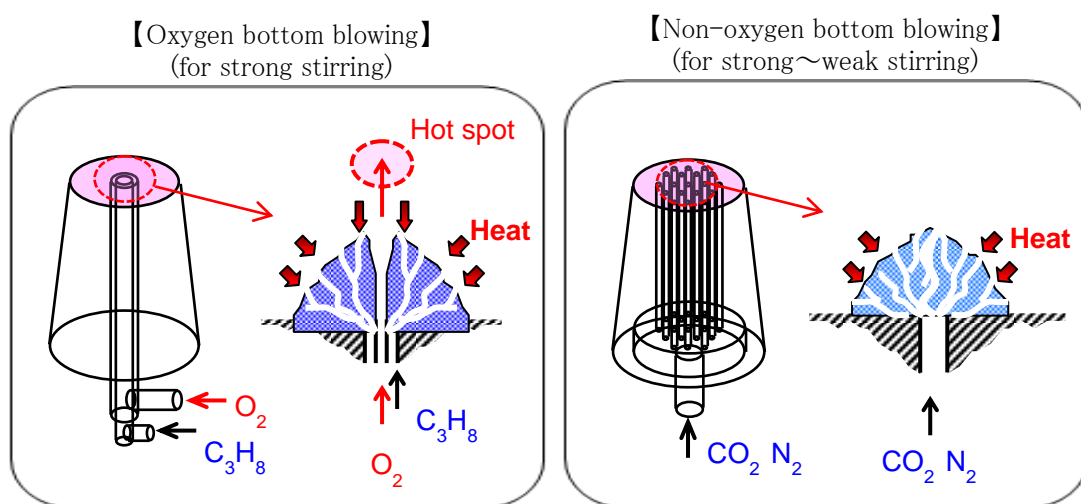


Fig.1.4 Characteristics of several kinds of tuyere.

外側から吹き込まれた冷却用ガスにより溶鉄浴が凝固した凝固鉄が羽口ノズルの前面に付着

することで羽口が保護されるが、羽口の損耗を抑制し健全な状態に維持するためには、内管酸素による発熱負荷と外管冷却ガスのバランスを適正に調整する必要がある。この冷却安定化に対し多大な努力が為され、安定した冷却条件にて酸素吹き込みが可能となってきたが、冷却バランスの制御は簡単ではなく、底吹き酸素流量を鋼種毎に、あるいは、チャージ毎に変えることは難しいため、主として強い攪拌力が必要な低炭素鋼種の製造に一定のガス条件で用いられている。

一方、酸素を吹き込まない方式は、低炭素鋼種に加え、高炭素鋼種製造を行うプロセスに用いられている。Fig.1.5 に転炉精錬における溶鉄中 C 濃度とスラグ中 FeO 濃度の関係を示すが、高炭素鋼種は、攪拌力が強すぎると生成した FeO が溶鉄中 C により過度に還元され、スラグ中の酸化度が増大せず脱りんが不十分となるため、攪拌力を抑制する必要がある。底吹き羽口としては、例えば、Fig.1.4 に示すように小径のステンレス製ノズルを羽口煉瓦に多数埋め込んだ羽口や円管スリット形状のノズルを埋め込んだ羽口を使用することで、底吹きノズルに溶鋼が差し込んでしまう物理的限界値を抑制しつつ、羽口前面の冷却を分散させることで流量可変幅を拡大する技術検討が成されてきた²⁰⁾。

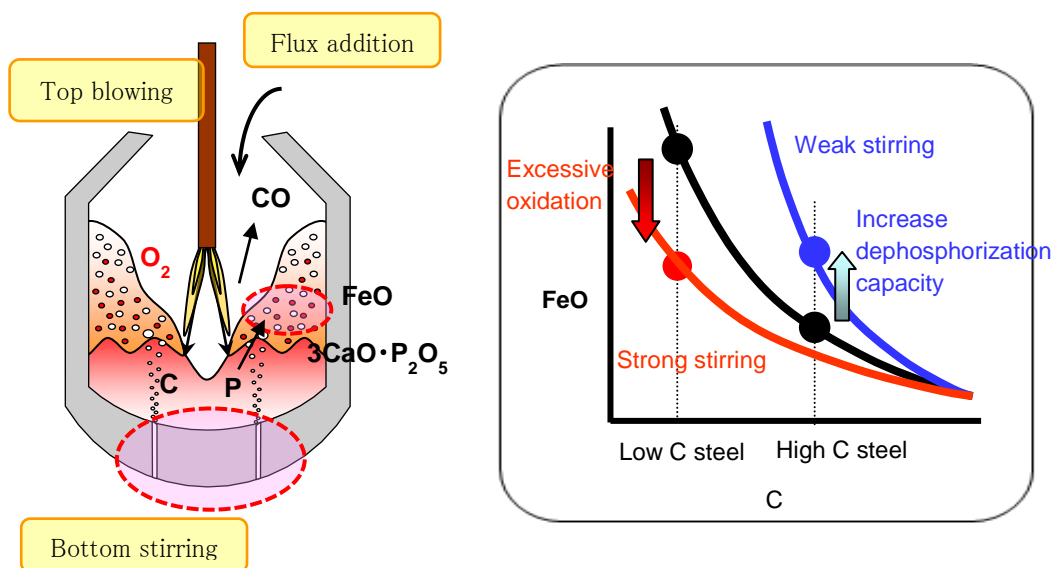


Fig.1.5 Relation between C content in metal and FeO content in slag.

また、このように複数の鋼種を造り分けする場合は、酸素吹きに比べ、羽口の冷却制御が比較的容易な N_2 や CO_2 といった酸化発熱の無いガスが使用されるが、Fig.1.6 に示すように低流量の

条件では羽口ノズル先端部の冷却不足による損耗増大が、高流量の条件では冷却効果が大きく羽口ノズル先端の凝固鉄成長が過剰となることでガス吹き込み圧の増大が生じ、流量上限が制限されてしまう課題がある。一方、羽口ノズルの先端では、吹き込まれたガスが吹き込み方向とは逆の方向に戻されるガス後退現象(バックアタック)が生じている。この現象は、吹き込まれたガス流と溶鉄が接する界面が不安定であることに起因していると考えられており、特にガス流量が小さい条件では顕著である²¹⁾。この後退現象は吹き込まれたガスの慣性力が羽口先端部に衝撃力として作用するため、衝撃力が過大な場合、羽口耐火物の割れや剥離(スポール現象)が生じ、炉底損耗速度の増大、ひいては、炉寿命の短縮にも繋がる課題である。底吹きノズルの損耗も含めた羽口耐火物の熱負荷については、これまでに多数の検討が成されてきており、溶鋼の熱負荷とガスの冷却の関係を受熱指数として検討し、安定冷却条件の明確化が試みられてきたが²²⁾、羽口の損耗速度と冷却条件との関係を整理するに留まっており、羽口ノズル先端部でのノズルの溶解と保護に関する知見は不十分である。

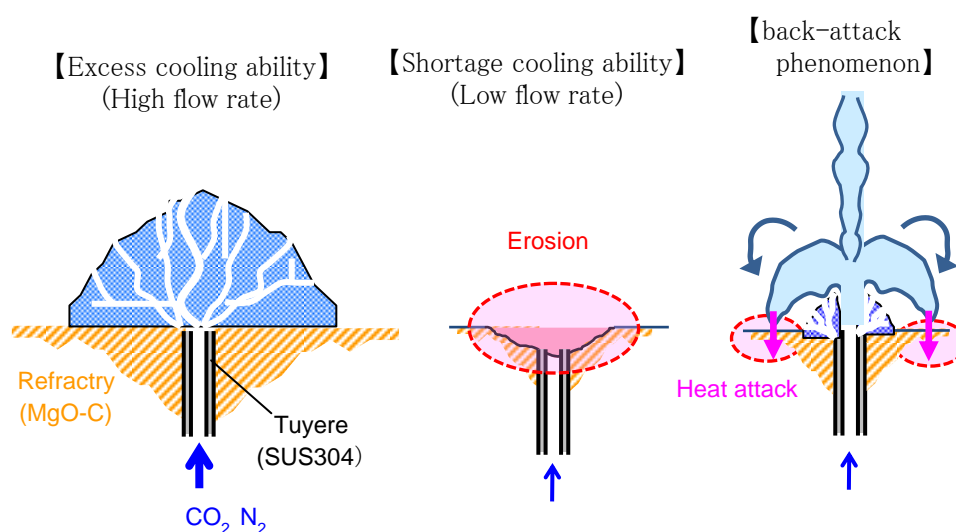


Fig.1.6 Influence of gas cooling and back-attack phenomenon on the bottom blowing tuyere.

このように、底吹きノズルの安定性確保には、①物理的限界値の回避、②底吹き現象による衝撃力の緩和、③ノズル先端部の安定冷却性の確保が重要である。①物理限界値の定量化については、モデル実験等により定式化が図られ²³⁾⁻²⁴⁾、羽口ノズルの設計に反映されている。②底吹き現象については、現象発生機構の検討や回避方法の検討が成されてきたが²⁵⁾、不可避な現象であるた

め、羽口に使用される耐火物の改良や羽口先端部近傍への補修材塗布等の対策が図れている²⁶⁾。③ノズル先端部の安定冷却性の確保に対しては、ガス冷却能と羽口損耗状態の関係を明確化する取組みがなされてきているが、羽口ノズルの保護に大きな役割を果たしている凝固鉄の形成に関する知見が不十分である。羽口が冷却不足の場合、ノズルが溶解してしまう一方、冷却過多の場合、凝固鉄の過成長により吹き込みガスの必要な供給圧力が増大することに加え、羽口耐火物の過冷却により煉瓦のスポールを生じさせてしまう。羽口ノズルの先端部に形成される凝固鉄の形成状態を明らかにしていくことは、羽口を安定的に冷却保護していく上で重要であり、そのためには、凝固鉄の形成条件を明らかにすること、各ガスの冷却性を定量的に把握することが必要である。

凝固鉄の形成は、酸素吹き込みの有／無しの条件により変化するが、酸素吹き込みがある条件での凝固鉄形成状態を把握するためにも、酸素吹き込みが無い条件での凝固鉄形成条件を明確化することが重要であると考えられる。2重管ノズルの外側から吹き込まれたガスより形成された凝固鉄は内側から吹き込まれた酸素発熱の熱負荷を受けていると考えられ、酸素吹き込みの無い条件での凝固鉄形成を定量的に把握することができれば、酸素吹き込みありの条件での凝固鉄形成挙動から酸素発熱による熱負荷を定量的に扱うことで、酸素吹き込みありの凝固鉄形成挙動の定量化を図っていくことが可能と考えられる。

1.3 本論文の構成

本論文は、4章から構成され、第1章は序論、第4章は結論である。

第2章では、機械攪拌式溶銑脱硫における脱硫剤溶融性の影響について述べる。 CaO-CaF_2 系精錬剤は CaF_2 の効果により多量の液相を生成するが、機械攪拌方式では固体粒子間の相互作用により凝集挙動が顕著となるため、多量に液相が生成する条件での精錬剤の凝集挙動と脱硫性の調査を行い、脱硫剤溶融性が脱硫挙動に与える影響を定量化した。また、液相の生成とそれ自体が高い脱硫性を有する精錬剤としてNaを含有する Na_2CO_3 や Na_2SiO_3 について調査を行い、凝集性に加え生成した液相スラグの脱硫能(サルファイドキャパシティ)の影響を調査した。

第3章では、底吹きガス吹き込み技術として、ガス吹き込みノズル先端部の凝固鉄生成限界とガス冷却能について述べる。精錬反応促進のためには底吹きガスによる攪拌が重要な精錬操作となるが、前述したように底吹き羽口近傍の冷却制御は難しく、ガス冷却能を定量的に把握し、熱負荷に見合った適正な冷却条件に制御する必要がある。そこで、本研究では、羽口先端部の冷

却に重要な役割を果たす凝固鉄の生成条件について、支配因子の明確化と凝固鉄生成限界条件の明確化を行った。また、底吹きガス種の影響も調査し、反応の生じる CO_2 や C_3H_8 において、反応熱の凝固鉄への寄与を調査することで、各ガスの有効な冷却能を定量化した。

第4章では結論として、本研究を総括し、今後の展開について述べる。

参考文献

- 1) 例えば、日本鉄鋼協会編：「わが国における酸素製鋼法の歴史」、日本鉄鋼協会、(1982).
- 2) 例えば、野崎努：「底吹き転炉法」、日本鉄鋼協会、(2000).
- 3) K.Nakanishi: Bull. Iron Steel Inst. Jpn., 3(1996), 421.
- 4) 例えば、Y.Kishimoto and N.Saito: *Tetsu-to-Hagané*, 100(2014), 445.
- 5) 例えば、Y.Ogawa and N.Maruoka: *Tetsu-to-Hagané*, 100(2014), 434.
- 6) 例えば、K.Narita: *Tetsu-to-Hagané*, 57(1971), 411.
- 7) K.Kanbara, T.Nisugi, O.Shiraishi and T.Hatakeyama: *Tetsu-to-Hagané*, 58(1972), S34.
- 8) 例えば、岩瀬正則：第122・123回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会編，東京，(1988)，59.
- 9) Y.Ogawa, M.Yano, S.Kitamura and H.Hirata: *Tetsu-to-Hagané*, 87(2001), 21.
- 10) A.Aoyagi, H.Okuda, S.Takata, S.Ohmiya, Y.Tamura and R.Nagai: *CAMP-ISIJ*, 7(1994), 1080.
- 11) S.Wakamatsu, S.Akai, S.Tanaka, S.Kohira, A.Watanabe and H.Kawashima: *CAMP-ISIJ*, 12 (1999), 735.
- 12) K.Shin, K.Watanabe, M.Nasu, S.Yamamoto, K.Tomita and M.Yamamoto: *CAMP-ISIJ*, 13 (2000), 867.
- 13) T.Yamauchi, Y.Kitano, T.Kamiyama, S.Ogura and N.Kikuchi: *CAMP-ISIJ*, 15 (2002), 875.
- 14) T.Wada, K.Yoshida, I.Kitagawa, M.Asano and M.Sadachika: *CAMP-ISIJ*, 16 (2003), 1063.
- 15) S.Kitamura: *CAMP-ISIJ*, 23 (2010), 527, CD-ROM.
- 16) Y.Nakai, I.Sumii, N.Kikuchi, Y.Kishimoto and Y.Miki: *ISIJ Int.*, 53(2013), 1411.
- 17) Y.Nakai, Y.Hino, I.Sumii, N.Kikuchi, Y.Uchida and Y.Miki: *Tetsu-to-Hagané*, 101(2015), 1.
- 18) Y.Nakai, I.Sumii, N.Kikuchi, K.Tanaka and Y.Miki: *Tetsu-to-Hagané*, 102(2016), 443.
- 19) G.Savard and R.G.H.Lee: International Symposium on Bath Smelting(1992,TMS).
- 20) 半明正之：第100・101回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会編，東京，(1984)，201.
- 21) T. Aoki: *Tetsu-to-Hagané*, 76(1990), 1996.

- 22) M.Ishibashi and S.Yamamoto: *Tetsu-to-Hagané*, 65(1979), A133.
- 23) Y.Kato, T.Nozaki, K.Nakanishi, T.Fujii and T.Emi: *Tetsu-to-Hagané*, 70(1984), 380.
- 24) T.Kai, K.Okohira, M.Higuchi and M.Hirai: *Tetsu-to-Hagané*, 68(1982), 1964.
- 25) T.Aoki: *Tetsu-to-Hagané* 76(1990), 2004.
- 26) T.Shima: *Tetsu-to-Hagané*, 76(1990), 1765.

第2章 機械攪拌式溶銑脱硫における脱硫剤溶融性の影響

2.1 緒言

溶銑脱硫工程では生石灰(CaO)、 Mg 、ソーダ灰(炭酸ナトリウム、 Na_2CO_3)等のフラックスが使用されている。なかでも CaO 系フラックスはコスト・操業性の点で優れており、広く使用されているが、溶銑温度が $1573\sim 1673\text{K}$ と低いため、従来、蛍石(フッ化カルシウム、 CaF_2)等の副剤使用により液相生成を促進させることで処理の安定化と脱硫能の向上を図ってきた。しかしながら、 F 溶出規制により蛍石の使用が制限されており、また、スラグ発生量の低減の観点からも、フラックスの反応性を一層高め、脱硫工程の効率性を追求していくことが重要となっている。

CaO や Na_2CO_3 に、他の物質を混合したフラックスの脱硫性については、これまでに多くの検討が行われているが¹⁻²⁾、 CaO を主剤に CaF_2 や Na_2CO_3 の混合比率を大きく変えた条件での報告は Shimoda ら³⁾や Mukawa ら⁴⁾の報告があるものの比較的少ない。

また、溶銑の脱硫方式としては溶銑表面上のフラックスを強い攪拌力で溶銑内へ巻き込ませることができる機械攪拌方式がスラグ発生量低減の観点からも見直され、各社で機械式攪拌方式の導入が図られてきている⁵⁻⁹⁾。溶鉄中に巻き込まれたフラックスは、フラックス間の凝集により溶鉄との反応性に大きな影響が出てくるが、機械攪拌方式でのフラックスの凝集現象については、フラックス単分散粒子の変化について Nakai ら¹⁰⁾が詳細な検討を行っている。しかしながら Nakai らの検討は、フラックスの溶融性が比較的低い条件での検討であるため、フラックスの溶融性が高く、液相が多い条件での凝集現象については、十分に検討されているとは言えない。

そこで、機械攪拌方式での脱硫反応への副剤使用による CaO 系フラックス溶融状態の影響を検討するため、液相生成量が大きく変化する条件にて機械攪拌式での溶銑脱硫実験を行い、高液相生成条件での脱硫挙動を調査した。 CaO に配合するフラックスとしては、 CaF_2 に加え、液相生成と高い脱硫能が期待されるソーダ灰(炭酸ナトリウム、 Na_2CO_3)、 Na_2O 分の揮発性が低位と推定されるメタ珪酸ソーダ(Na_2SiO_3)を使用した。

2.2 実験方法

誘導加熱方式の電気炉を使用し、機械攪拌方式での脱硫フラックスの精錬能評価実験を行った。装置の概要を Fig.2.1 に、主な実験条件を Tabel 2.1 に示す。攪拌用のフィン径を 0.130m 、高さが 0.090m とし、鉄製の芯金に $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系キャストブル耐火物を被覆して使用した。実験ではフィンの回転数を 250rpm 一定とし、溶銑浴の攪拌を行った。また、インペラーの高さは、攪拌状

態でフィンの上端部が溶銑表面位置になるように調節した。フラックスの添加条件としては、粉状のフラックス(粒径 $0.1 \times 10^{-3}\text{m}$ 以下)を使用し、実験開始後、20sec 毎に 5 分割で溶銑表面中央の陥没部へ投入した。また、フラックス量は 2.8kg とし、実験時間は 20min とした。CaO を主剤として、Table 2.2 に示す種々のフラックスを混合し脱硫能の評価を行った。実験終了後に溶銑面上のフラックスを回収し、CaO-CaF₂ フラックスについては、アルキメデス法によりフラックスの見かけ密度を測定した。

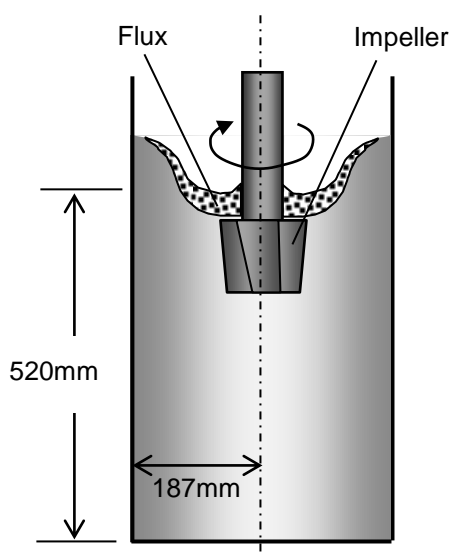


Fig.2.1 Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 2.1 Experimental conditions.

Metal	Weight		400kg
	Temperature		1613~1626K
	Chemical composition	C	4.1~4.4mass%
		S	0.029~0.033mass%
	Depth		0.520m
Rotation time			20min
Impeller	Rotation speed		250rpm
	Immersion depth		0.090m
Flux	Diameter		$<0.1\times10^{-3}\text{m}$
	Weight		2.8kg

Table 2.2 Chemical compositions of flux.

No.	compound	Flux composition (mass%)				
		CaO	SiO ₂	CaF ₂	Na ₂ CO ₃	Na ₂ O
1	–	100.0				
2	Calcium difluoride	95.0		5.0		
3		90.0		10.0		
4		85.0		15.0		
5		75.0		25.0		
6	Sodium carbonate	95.0			5.0	
7		91.4			8.6	
8		87.1			12.9	
9		75.0			25.0	
10	Metasilicate soda	93.0	3.4			3.6
11		90.0	4.9			5.1
12		86.6	6.6			6.8
13		80.6	9.5			9.8

2.3 実験結果

2.3.1 脱硫挙動

フッ化カルシウム(CaF₂)を配合した条件での溶鉄中 S 濃度の経時変化を Fig.2.2 に示す。配合比率が 10mass%までは CaF₂ 配合比率の増大に伴い脱硫速度は増大する傾向を示すが、配合比率が 15mass%以上では脱硫速度は低下する傾向を示す。炭酸ナトリウム(Na₂CO₃)を配合した条件での結果を Fig.2.3 に示す。この場合も、配合比率の低い範囲では Na₂CO₃ 配合率の増大に伴い脱硫速度は増大する傾向を示すが、配合比率が高い 25mass%の条件では脱硫速度は低下する傾向を示す。メタ珪酸ソーダ(Na₂SiO₃)を配合した条件での結果を Fig.2.4 に示す。Na₂SiO₃

の場合、配合比率の増大に伴い、脱硫速度は単調に増大する傾向を示す。

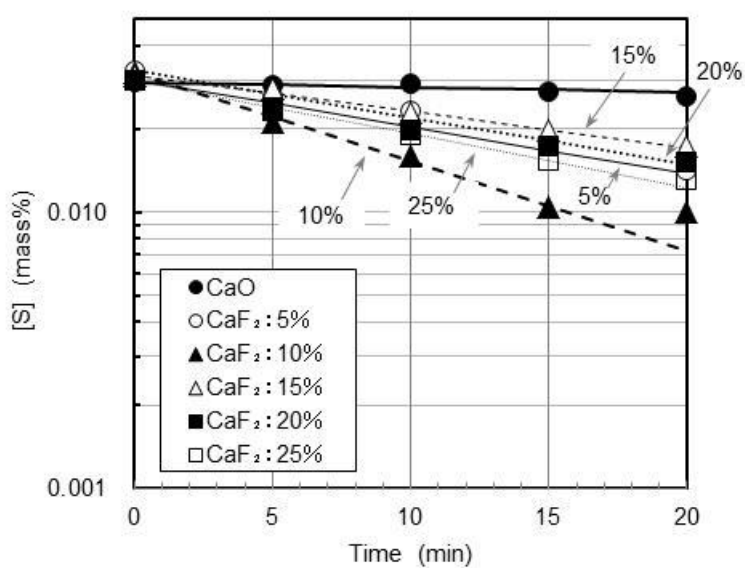


Fig.2.2 Influence of CaF_2 mixing ratio on the desulfurization rate by CaO - CaF_2 mixtures.

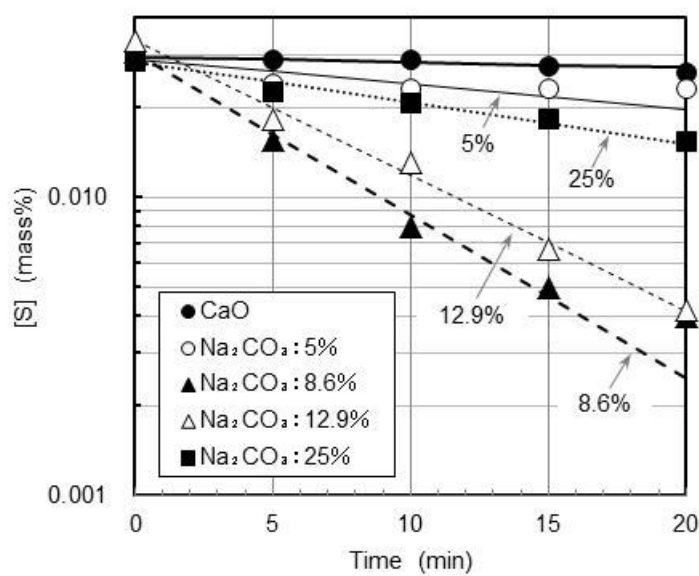


Fig.2.3 Influence of Na_2CO_3 mixing ratio on the desulfurization rate by CaO - Na_2CO_3 mixtures.

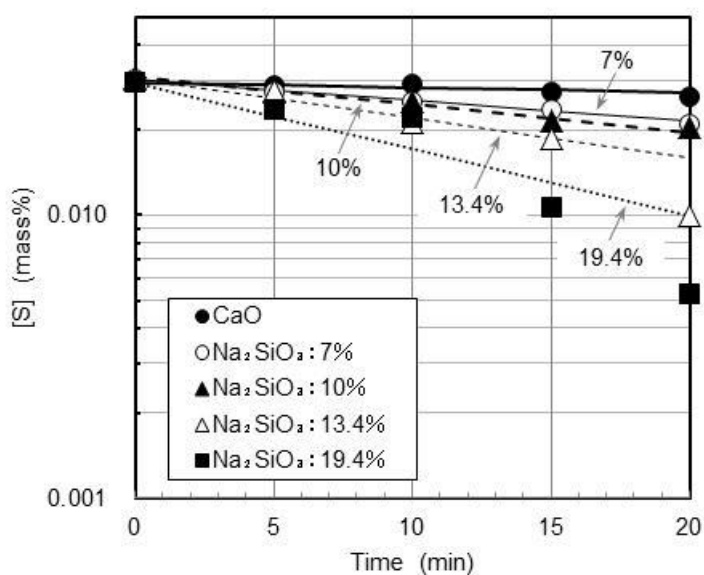


Fig.2.4 Influence of Na_2SiO_3 mixing ratio on the desulfurization rate by CaO - Na_2SiO_3 mixtures.

2.3.2 フラックス凝集性

CaF_2 配合の場合、 CaF_2 の配合比率増大に伴い、著しいフラックスの凝集傾向が見られた。Fig. 2.5、Fig.2.6 に実験終了後の溶銑面状のフラックスを示すが、 CaF_2 の配合比率増大に伴い、フラックスが凝集し、粗大なフラックス粒が生成する傾向が見られる。そこで、実験終了後に溶銑面上のフラックスを回収し、粒径分布を測定した。Fig.2.7 に CaF_2 配合の場合、Fig.2.8 に Na_2CO_3 の場合、Fig.2.9 に Na_2SiO_3 の場合の粒径分布の測定結果を示す。 Na_2CO_3 や Na_2SiO_3 の場合は、著しい凝集傾向は見られなかった。

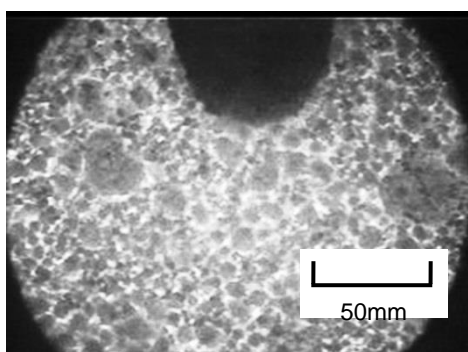


Fig.2.5 Appearance of flux after experiment.

(CaO - CaF_2 mixture with $\text{CaF}_2=10\text{mass}\%$)

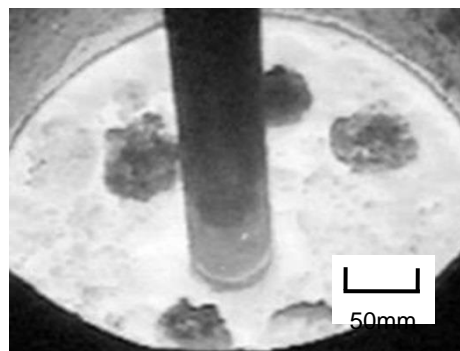


Fig.2.6 Appearance of flux after experiment.

(CaO - CaF_2 mixture with $\text{CaF}_2=15\text{mass}\%$)

Fig.2.10 に粒径分布測定結果から求めた(面積)平均径の試算結果を示す。CaF₂ 配合の場合は 15mass%以上の配合条件で凝集径が著しく増大することに対し、Na₂CO₃ や Na₂SiO₃ の場合は、凝集径は若干増大する程度である。

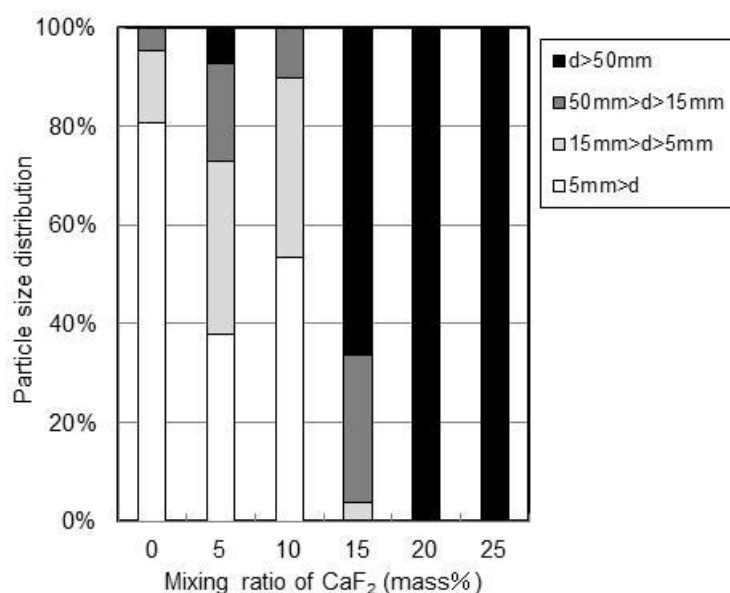


Fig.2.7 Influence of CaF₂ ratio in CaO-CaF₂ mixtures on the particle size distribution after experiment.

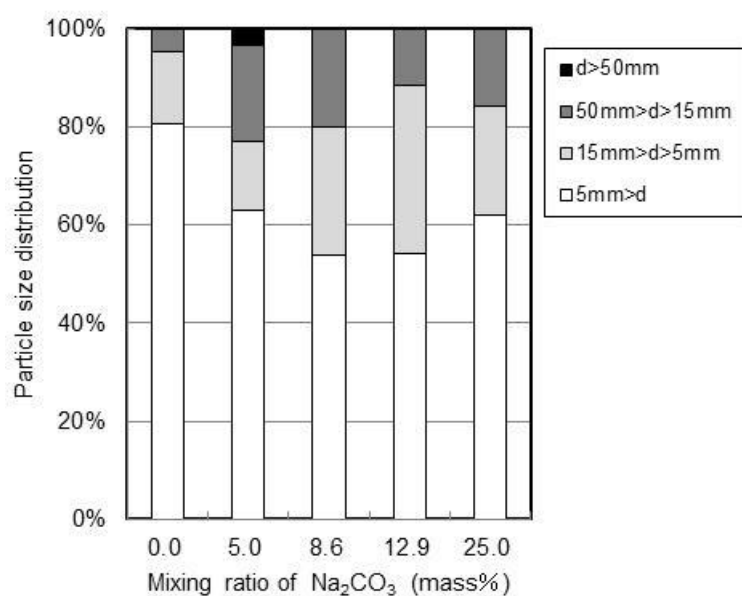


Fig.2.8 Influence of Na₂CO₃ ratio in CaO-Na₂CO₃ mixtures on the particle size distribution after experiment.

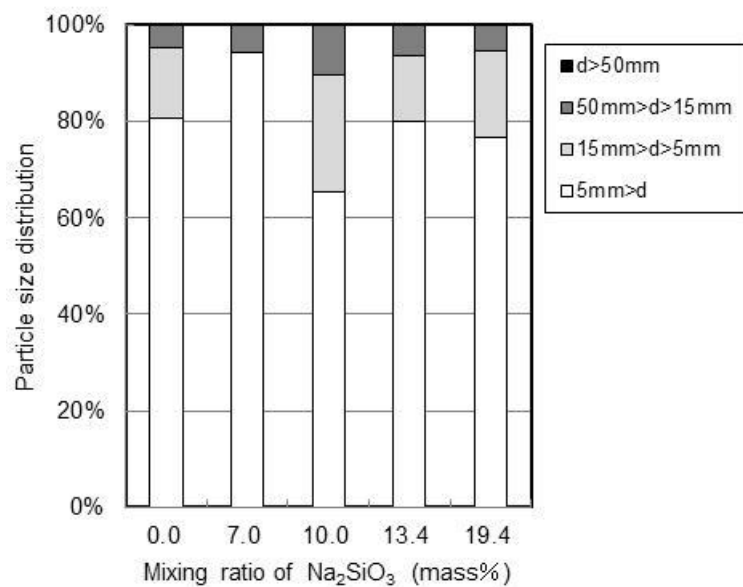


Fig.2.9 Influence of Na₂SiO₃ ratio in CaO-Na₂SiO₃ mixtures on the particle size distribution after experiment.

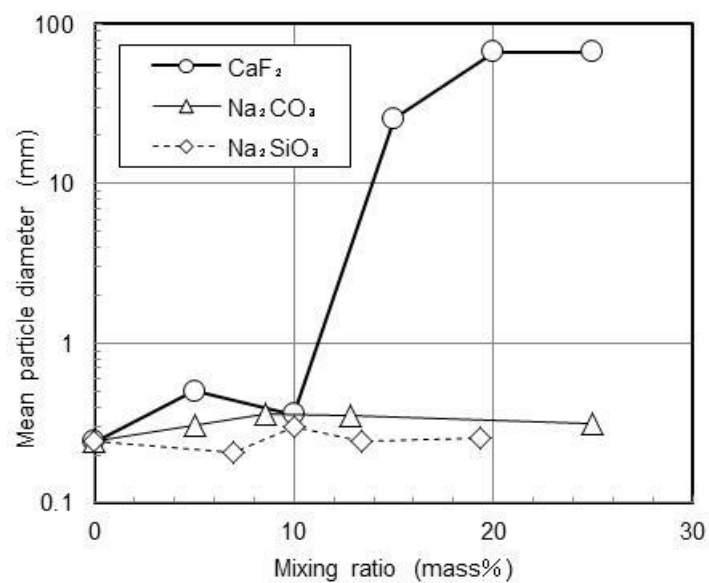


Fig.2.10 Relation between mixing ratios of various elements in CaO-based fluxes and mean particle diameter.

2.4 考察

2.4.1 脱硫速度

Fig.2.2～2.4 に示した S 濃度の時間変化では脱 S 挙動は S 濃度に強く依存する傾向が見られる。脱硫反応が溶鉄側境膜内物質移動律速であると仮定して、(2.1)式に示すように 1 次反応の脱硫反応速度式で整理を行い、0～20min の S 濃度変化から見かけの脱硫速度定数 K_s を求めた。なお、脱硫挙動が 20min で停滞する条件も見られるため、停滞する条件については、 K_s は 0～15min のデータから求めた。

$$-\frac{d[S]}{dt} = K_s \cdot [S] \quad (2.1)$$

Fig.2.11 にフラックス配合比率と見かけの脱硫速度定数 K_s の関係を示す。CaF₂ 配合の場合、脱硫速度定数 K_s は配合比率の増大に伴い増大するが、15mass%で一旦低下し、その後、緩やかに増大する傾向を示す。また、Na₂CO₃ 配合の場合も、脱硫速度定数 K_s は配合比率の増大に伴い増大するが、10mass%を超える条件では低下する傾向を示す。Na₂SiO₃ の場合は、脱硫速度定数は配合比率の増大に伴い、単調に増大する傾向を示す。

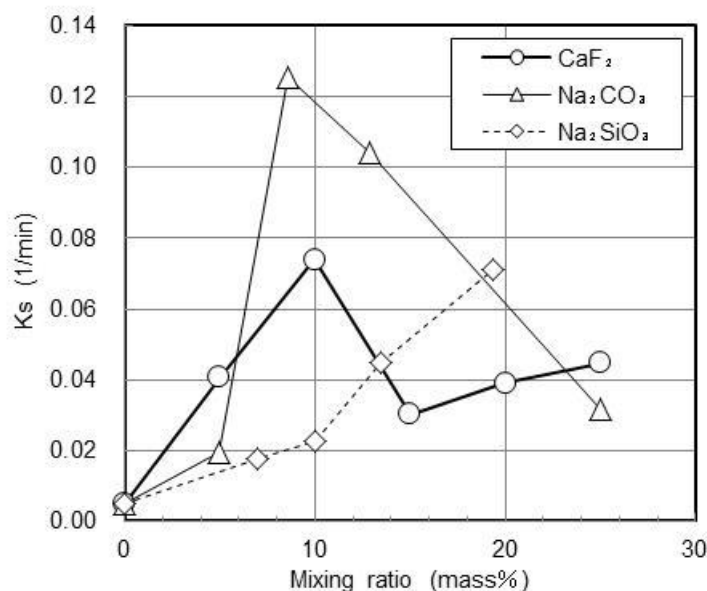


Fig.2.11 Relation between mixing ratios of various elements in CaO-based fluxes and apparent rate constant K_s .

液相フラックスが多量に生成する一方で、フラックスの凝集挙動が顕著な条件も見られるため、

脱硫反応挙動はフラックスー溶鉄間の反応面積変化、及び、液相フラックス生成量や液相組成の影響を強く受けるものと考えられる。そこでまず、フラックスの凝集による反応面積変化の影響について考察を行い、次いで液相生成量の変化による反応に寄与する液相量と組成の影響について考察を行うことで、多量液相生成条件下での脱硫反応挙動における支配因子の明確化を試みた。

2.4.2 フラックス凝集性の影響

脱硫フラックスの凝集による脱硫挙動への影響を評価するため、Nakai ら¹⁰⁾の凝集の扱いにならない実験結果の解析を行った。Nakai らはフラックスの凝集速度が 2 分子反応の式で表されるとし、 γ : 単位体積中の粒子数(1/m³)、 γ_e : 平衡状態における粒子数(1/m³)、 γ_f : 初期粒子数(1/m³)、 k_a : 凝集速度定数(m³/s)、 t : 時間(s)として、粒子数の変化を(2.2)式で表し、粒子数を(2.3)式で表した。

$$\frac{d\gamma}{dt} = -k_a(\gamma - \gamma_e)^2 \quad (2.2)$$

$$\gamma = \gamma_e + \frac{1}{k_a \cdot t + \frac{1}{\gamma_f - \gamma_e}} \quad (2.3)$$

また、 W_f : フラックス重量(kg)、 D : 粒子径(m)、 ρ_f : 粒子密度(kg/m³)、 ε : 空隙率(-)、 V_m : メタル体積(m³)とし、粒子径 D の粒子が n 個存在するとして、粒子数を(2.4)式で表し、粒子形状を一定として D について解き、(2.5)式を導出した。

$$\gamma = \frac{\frac{W_f}{\sum \left(\frac{\pi}{6} \cdot D^3 \cdot \rho_f \cdot (1 - \varepsilon) \cdot n \right)}}{\sum n} \cdot \frac{1}{V_m} \quad (2.4)$$

$$D(t) = \left\{ \frac{W_f}{\frac{\pi}{6} \cdot \rho_f \cdot (1 - \varepsilon)} \cdot \frac{1}{V_m} \cdot \frac{1}{\gamma(t)} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (2.5)$$

さらに、(2.5)式中の粒子数 γ に(2.3)式を代入することで、(2.6)式を導出した。

$$D(t) = \left\{ \frac{W_f}{\frac{\pi}{6} \cdot \rho_f \cdot (1 - \varepsilon)} \cdot \frac{1}{V_m} \cdot \frac{1}{\gamma_e + \frac{1}{-k_a \cdot t + \frac{1}{\gamma_f - \gamma_e}}} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (2.6)$$

CaF₂ を配合した条件でのフラックスの粒子径変化を、(2.6)式を用いて計算した。W_f=2.8kg、 $\rho_f=3000\text{kg/m}^3$ とし、 ε については、Nakai らの扱いと同様に、Iwase らの結果¹¹⁾より、かさ密度を 1300kg/m^3 として $\varepsilon = 0.567$ とした。V_m はメタルの密度を 7000kg/m^3 として、メタル量 400kg より V_m=0.057m³とした。γ_fは初期粒子径を $0.1 \times 10^{-3}(\text{m})$ として(2.4)式から求めた値を使用した。Nakai らは機械式攪拌による脱硫実験を30minまで行い、30min時点での粒子径を平衡粒子径として評価を行ったが、本実験では多量の液相生成により凝集速度が大きく、20min時点での粒子径はほぼ平衡に達していると仮定して、γ_eはフラックス条件毎に20min時点での粒子径が平衡粒子径の0.95倍であるとして平衡粒子径を求め、(2.4)式から求めた値を使用した。k_aは(2.6)式で計算される20minでの計算粒子径が実測粒子径に合うようにフラックス条件毎に求めた。計算結果をFig.2.12に示すが、凝集は実験初期の段階から進行し、CaF₂の高配合条件では実験の初期に粒子径が著しく増大する傾向が見られる。

次に粒子径変化を考慮し脱硫挙動の推定を行った。見掛けの反応速度定数 K_s は、反応面積を A(m²)、物質移動係数を k_m(m/s)、メタル体積を V_m(m³)として、(2.7)式で表すことができる。

$$-\frac{d[S]}{dt} = \frac{A \cdot k_m}{V_m} \cdot [S] \quad (2.7)$$

Fig.2.12 に示す粒子径変化より凝集粒子を球形と仮定して反応面積変化を求め、(2.7)を使用して、フラックス条件毎に20min時点でのS濃度に合うようにk_mを求めた。求めたk_mと反応面積変化から計算したS濃度推移をFig.2.13に示す。CaF₂が10mass%以下の配合条件では実験値と計算値は比較的良好な相関を示すものの、凝集挙動が著しい15mass%以上の配合条件では、凝集による粒子径変化を考慮しても脱硫挙動を推定することは困難である。このように多量の液相が生成するフラックス条件の場合、反応面積変化を考慮しても脱硫挙動を再現できないことから、

溶鉄側物質移動律速では整理は難しいものと推定される。なお、20min 時点での粒子径を平衡粒子径の 0.95 倍と仮定したことで、凝集挙動を過度に考慮していることも考えられるため、 γ_e を中井らの報告にある 30min 時点での粒子径と 20min 時点での粒子径の比 ($(20\text{min 時点での粒子径}) / (30\text{min 時点で粒子径}) = 0.43$) を使用して平衡粒子径が大きい条件で同様の整理を行ったが、この場合も、凝集挙動が著しい 15mass% 以上の配合条件では、脱硫挙動を再現することは困難であった。

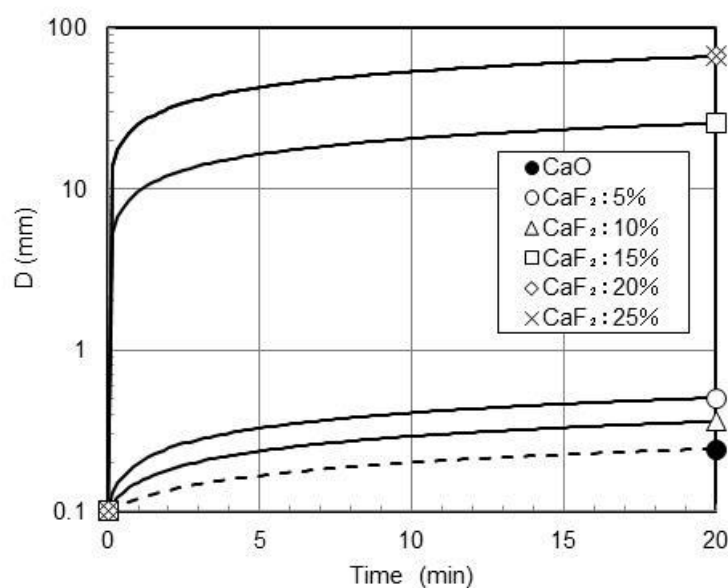


Fig.2.12 Changes in mean particle diameter of flux. (Marks are experimental points and curved lines are calculated results.)

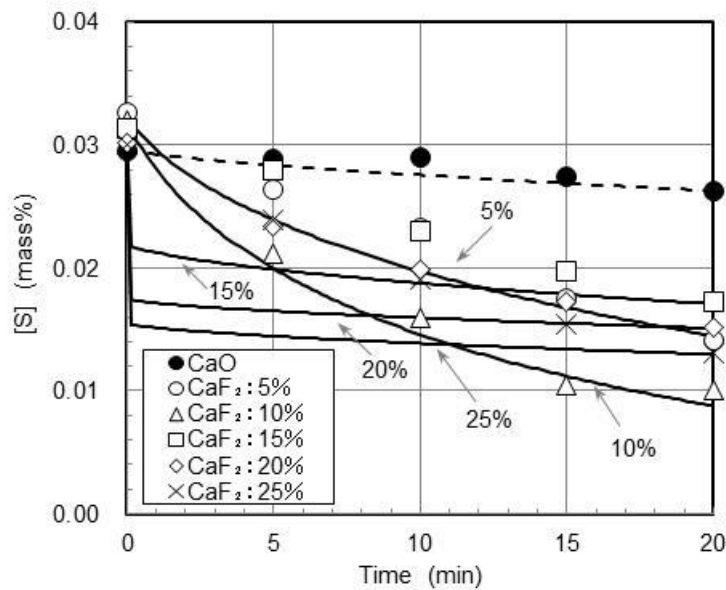


Fig.2.13 Comparison between observed and calculated results of desulfurization behavior.

(Marks are experimental points and curved lines are calculated results.)

2.4.3 溶融フラックスの影響

2.4.3.1 フラックス液相率の推定

CaO 単体に比べいずれの条件でも K_s が大きいことから、配合により溶融フラックスが生成し、この溶融フラックスが微細分散することで脱硫反応を促進しているものと考えられる。フラックスの溶融状態を評価するため、実験温度でのフラックス溶融性(液相率)を SOLGASMIX を使用して計算した。SOLGASMIX は多元平衡解析計算プログラムであり、注目する相の自由エネルギー関数を熱力学的モデルによって記述し、系全体の自由エネルギーの最小化条件を用いて平衡状態を計算できる¹²⁾。なお、計算では SiO_2 分として実験中に溶鉄中の珪素が酸化された分も考慮し、 Na_2CO_3 については実験後のスラグ組成から CaO との比を使用して揮発ロスを考慮した組成とし、 Na_2CO_3 を Na_2O に換算して計算を行った。計算結果を Fig.2.14 に示す。フラックス配合比率の増大に伴い液相率が増大する傾向が見られ、 CaF_2 の場合、配合比率 20mass%での液相率は 30mass%程度、 Na_2CO_3 、及び、 Na_2SiO_3 の場合、配合比率 20mass%での液相率は 20mass%程度と計算される。

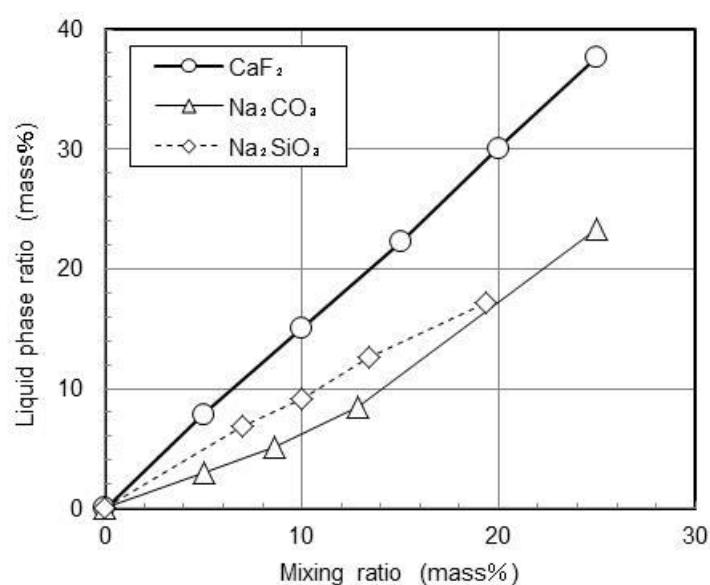


Fig.2.14 Relation between mixing ratios of various elements in CaO-based fluxes and liquid phase ratio.

液相率と K_s の関係を整理した結果を Fig.2.15 に示す。CaF₂を配合した条件では液相率の増大に伴い脱硫速度は増大するが、さらに液相率が増大すると脱硫速度は低下する傾向を示す。Shimodaら³⁾は、CaO-CaF₂系フラックスの脱硫速度はCaF₂が10～50mass%の配合率において、配合率の増大に伴い単調に増大すると報告しているが、今回の結果は、Shimodaらの報告とは異なる傾向を示す。

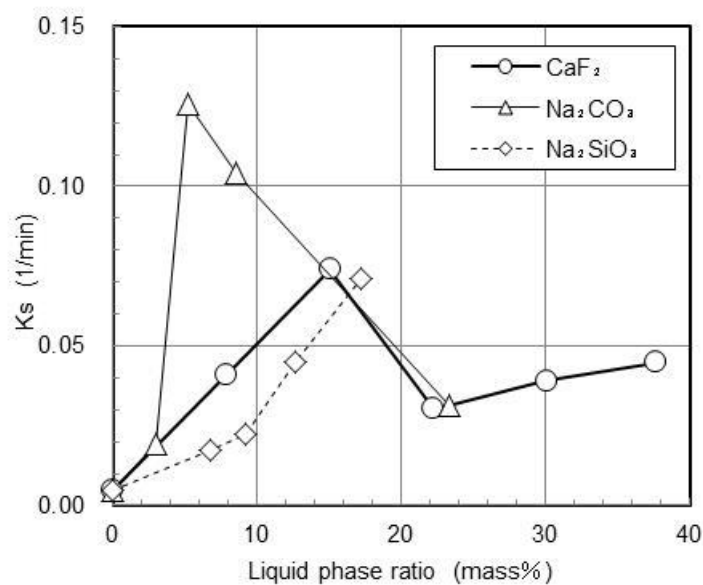


Fig.2.15 Influence of liquid phase ratio in various CaO-based fluxes on apparent rate constant K_s .

フラックス液相率の増大は、フラックス粒子間の凝集を促進する。脱硫フラックスはフラックス自体が熔融しつつ、熔融したフラックスが粒子間の結合に架橋剤として作用すると考えられる。Capes ら¹³⁾は回転ドラムにより砂の造粒速度における粒子間の液充満度の影響を報告しているが、液充満度が 90vol%を超えると急激に造粒が進行することを示している。ここに液充満度とは粒子間空隙の体積に対する液体の体積の比であり、 $(\text{液充満度}) = (\text{液体の体積}) / (\text{粒子間空隙の体積}) \times 100\text{vol}\%$ である。フラックスの液相率の増大に伴いフラックスの凝集は進行していくが、 CaF_2 が 15mass%以上の配合条件で凝集が著しく進行する傾向が見られるのは、 CaF_2 の 15mass%配合条件の前後で、液充満度が 90vol%を超えるためと推定される。

Fig.2.16 に実験後 CaO-CaF_2 フラックスの見かけ密度を測定した結果を示す。配合率の増大に伴い見かけ密度は低下するが、配合率が 15mass%以上では $3\text{g}/\text{cm}^3$ に漸近していく。図中にフラックス組成から計算した真比重の値を点線で示すが、 $3\text{g}/\text{cm}^3$ はこの値に近い。配合率が 15mass%未満の条件では、フラックス粒子間が熔融フラックスで充填されておらず、溶鉄がフラックス粒子間に入り込んでいるため見かけ密度が多くなっているものと考えられる。一方で、配合率が 15mass%以上では熔融フラックスがフラックス間を満たし、充填性の高い状態になっているものと考えられる。Fig.2.17 に計算液相率と見かけ密度の関係を、Fig.2.18 に計算液相率と実験後のフラックス平均粒子径の関係を示す。液相率が 20mass%以上になると、熔融していない固体粒子間の空隙が生成した液相ではほぼ満たされた状態になると推定される。生成する液相量の増大に伴いフラックス粒子間に架橋剤として作用する液相量が増え、フラックス粒子間の液充満度が増大する。Capes らは粒子間空隙が 90~100vol%充填される条件で急激に造粒が生じると報告しているが、多量に液相が生成するフラックス条件では、実験初期の段階でフラックス粒子間の液充満度が 90vol%を超える液相量が生成し、急激な凝集挙動が生じる。急激な凝集挙動でフラックス粒子間に取り込まれた液相フラックスは溶鉄との接触が無いため脱硫反応には寄与しないと考えられる。そこで、多量の液相が生成する条件では 5min より前の時点で急激な凝集挙動が生じており、フラックス粒子間の充填に消費される液相フラックスは脱硫反応には寄与しないと考え、この無効分を考慮した脱硫に有効な液相フラックス量を検討した。

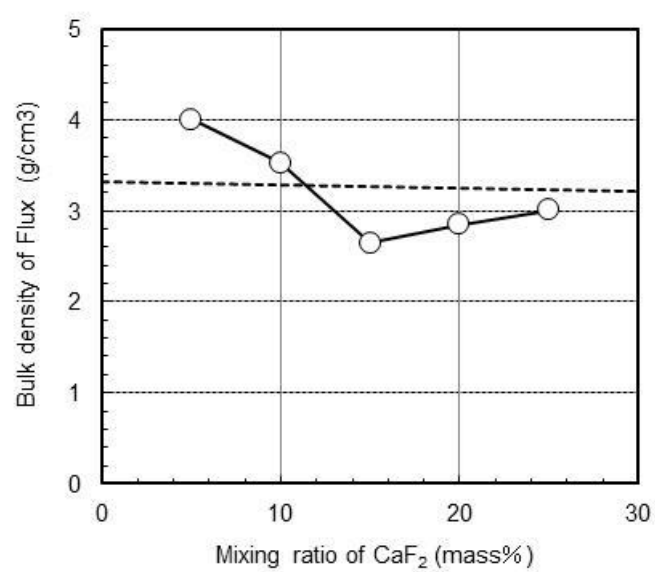


Fig.2.16 Density of CaO-CaF_2 fluxes after experiment.

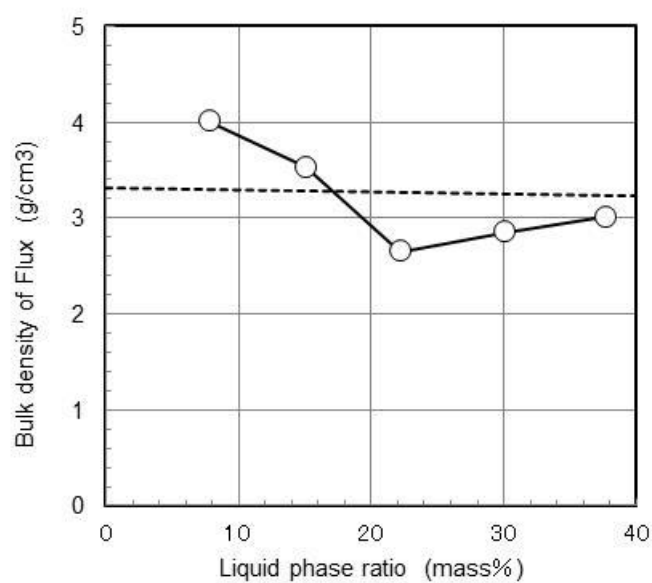


Fig.2.17 Influence of liquid phase ratio on bulk density of CaO-CaF_2 fluxes.

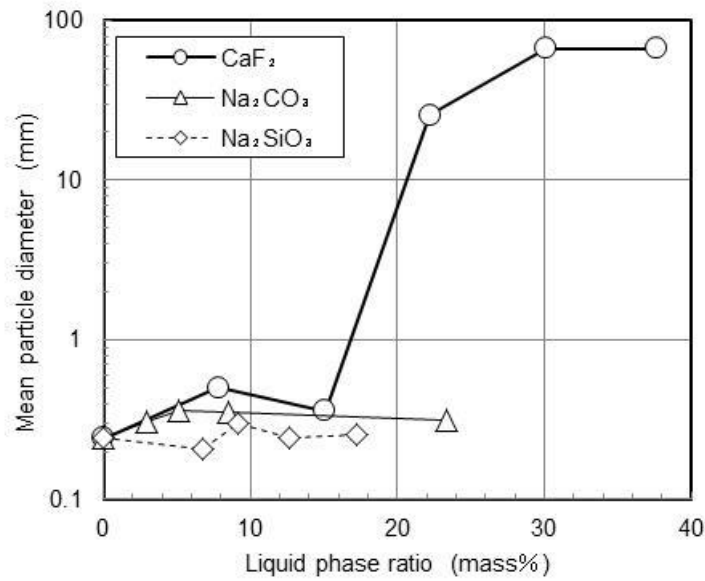


Fig.2.18 Influence of liquid phase ratio on mean particle diameter of various CaO-based fluxes.

液相率が 20mass%の条件を境界に 20mass%以上の条件では、液相率 20mass%に相当する液相量は粒子間の結合に寄与するが脱硫には寄与しないと考え、液相率を η とし、(2.8)式で定義する脱硫反応に有効な液相率を η' として、脱硫速度定数 K_s との関係を整理した。なお、液相率が 20mass%未満の条件では、一部の液相が固体粒子間の架橋剤として作用するが、架橋剤として使用される液相量は少ないとして有効な液相率から除外しないこととした。 η と η' の関係を Fig.2.19 に示す。CaF₂ の配合率が 5mass%、10mass%、15mass%、20mass%、25mass%での液相率 η は、それぞれ、7.8mass%、15.1mass%、22.2mass%、30.1mass%、37.7mass%と計算されるが、CaF₂ の配合率が 15mass%以上の条件では液相率が 20mass%を超えているため、脱硫反応に有効な液相率 η' は、それぞれ 7.8mass%、15.1mass%、2.2mass%、10.1mass%、17.7mass%となる。CaF₂ の配合率が 15mass%の条件では、殆どの液相が凝集の架橋剤として働くため、脱硫に有効な液相率が少なくなっていると考えられる。 η' と K_s の関係を Fig.2.20 に示す。有効液相率 η' の増大に伴い脱硫速度定数 K_s は増大する傾向を示し、配合したフラックスにより生成した液相のうち、フラックスの凝集に使用されない有効な液相量を考慮することで、脱硫性を整理可能と推定される。

$$\begin{aligned} \eta' &= \eta \quad (\eta < 20) \\ \eta' &= \eta - 20 \quad (\eta \geq 20) \end{aligned} \quad (2.8)$$

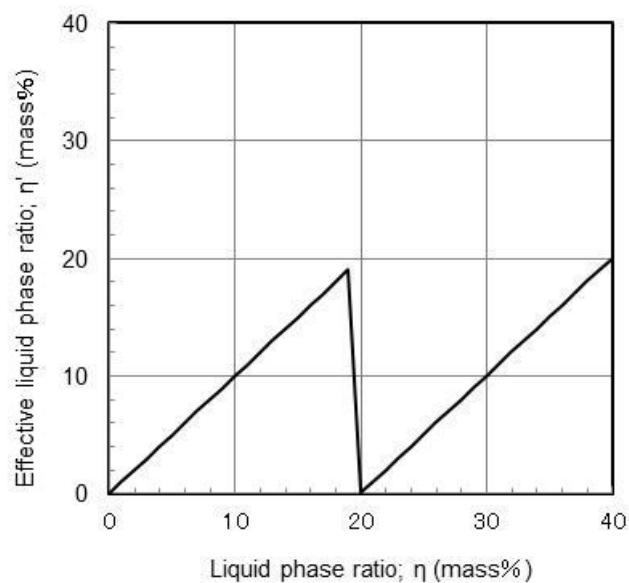


Fig.2.19 Relation between total liquid phase ratio and effective liquid phase ratio.

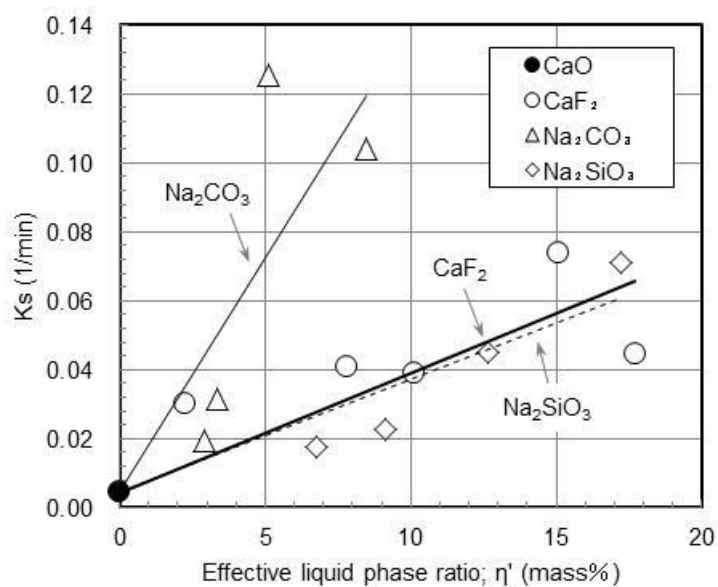


Fig.2.20 Relation between effective liquid phase ratio and apparent rate constant K_s .

2.4.3.2 サルファイドキャパシティの推定

配合フラックスの種類により脱硫性が異なるのは生成した液相フラックスのサルファイドキャパシティが異なるためと考えられる。そこで、Nakamura ら¹⁴⁾の扱いに従い、液相組成から光学的塩基度を求め、サルファイドキャパシティを計算し比較した。Nakamura らは、(2.9)式に示す平均電子

密度を基にした理論光学的塩基度を提案した。CaO、SiO₂、CaF₂、Na₂O の理論光学的塩基度 Λ は、それぞれ、 $\Lambda_{\text{CaO}}=1.00$ 、 $\Lambda_{\text{SiO}_2}=0.47$ 、 $\Lambda_{\text{CaF}_2}=0.67$ 、 $\Lambda_{\text{Na}_2\text{O}}=1.11$ であり、各フラックスの液相組成条件で、(2.9)式、(2.10)式より Λ を計算した。次に Sosinsky ら¹⁵⁾の提案した(2.11)式よりスラグーガス間の平衡に基づくサルファイドキャパシティ C_s を計算し、さらに、(2.12)式¹⁶⁾より、スラグーメタル間の平衡に基づくサルファイドキャパシティ C'_s を計算した。 C'_s の値は、CaO-CaF₂ の場合、 $6.1\sim 6.3\times 10^{-4}$ 、CaO-Na₂CO₃ の場合、 1.5×10^{-3} 、CaO-Na₂SiO₃ の場合、 1.5×10^{-3} である。Na₂O を含有する系では C'_s が大きな値を示し、本実験での CaO-CaF₂ 系と CaO-Na₂CO₃ 系の脱硫能の差は、 C'_s の差に相当しており、Na₂CO₃ 配合フラックスが CaF₂ 配合フラックスに比べて脱硫性が高いのは、サルファイドキャパシティが大きいと推定される。なお、 Λ_{CaF_2} についてはHaraら¹⁷⁾がフوسفフェイトキャパシティとの相関から $\Lambda_{\text{CaF}_2}=1.0$ が適していると報告しているが、 $\Lambda_{\text{CaF}_2}=1.0$ とした場合、CaO-CaF₂ の C'_s が CaO-Na₂CO₃ に比べて著しく大きくなってしまう。適正な Λ_{CaF_2} の値には議論が必要であるが、適正值を議論するためのデータは十分では無いとため、 Λ_{CaF_2} の適正值に関する検討は、今後の課題である。

$$\Lambda = \sum_i \Lambda_i X_i \quad (2.9)$$

$$X_i = \frac{\left(\frac{V_i}{2}\right) \cdot n_i \cdot N_i}{\sum \left\{ \left(\frac{V_i}{2}\right) \cdot n_i \cdot N \right\}} \quad (2.10)$$

$$\log C_s = \left(\frac{22690 - 54640\Lambda}{T} \right) + 43.6\Lambda - 25.2 \quad (2.11)$$

$$\log C'_s = \log C_s - \frac{769}{T} + 1.30 \quad (2.12)$$

一方、Na₂SiO₃ の場合、サルファイドキャパシティが大きいにも関わらず脱硫性が低位であるのは、Tsukihashi ら¹⁸⁾や Rego ら¹⁹⁾が報告しているように Na₂O-SiO₂ 融体における Na₂O 活量が低いと推定される。Tsukihashi らは Na₂O-SiO₂ 融体での Na₂O の活量 $a_{\text{Na}_2\text{O}}$ を実験的に求め、温度 1573K、Na₂O=40~60mass% の条件で、 $\log(a_{\text{Na}_2\text{O}})=-6.3\sim -4.2$ と Na₂O の活量が小さくなることを報告しており、Rego らは、Na₂O-CaO-SiO₂ 融体での $a_{\text{Na}_2\text{O}}$ を実験的に求め、温度 1673K、Na₂O=21~36mol% の条件で、 $\log(a_{\text{Na}_2\text{O}})=-7.97\sim -7.02$ と Na₂O の活量が小さくなることを報告し

ている。Na₂CO₃の場合、Na₂CO₃からNa₂Oへ変化するとともに、CaOや溶鉄中Siが酸化し生成したSiO₂との溶融と並行して脱硫反応が生じているためNa₂O活量の低下影響が小さいと考えられるが、Na₂SiO₃の場合、Na₂Oは溶融前からNa₂SiO₃に含有されるSiO₂と化合物を形成しているため、SiO₂による活量低下の影響を受け易くなっているものと考えられる。

なお、Na₂CO₃を25mass%配合した条件は液相比率が23mass%と、20mass%以上の液相生成が考えられるものの、実験後の粒径分布からフラックスの凝集傾向は小さい。Na₂CO₃はフラックス添加後に熱分解によりCO₂を発生させ、Na₂Oへと変化すると考えられるが、発生したCO₂が粒子間への液相浸入を阻害することで、フラックスの凝集が進行しなかったものと推定される。従って、脱硫速度が低下したのは有効な液相量が低下したのではなく、Mukawaら⁴⁾が報告しているように高Na₂O条件ではスラグの酸化度が高くなったためと考えられるが、データが十分では無いためNa₂Oが高濃度条件での検討は、今後の課題である。

【補足】 SOLGASMIX で使用した熱力学データ

Table 2.3 Standard Gibbs free energy of formation

Component	ΔG^0 (J/mol)	References
CaO(S)	$-630,930+144.99T$	20)
CaO(L)	$-550,598+116.75T$	20), 21)
SiO ₂ (S)	$-576,438+218.20T$	22)
SiO ₂ (L)	$-566,899+213.43T$	21), 22)
CaF ₂ (S)	$-29,706+17.41T$	23)
CaF ₂ (L)	0	23)
Na ₂ O(L)	0	24), 25)
CaO•SiO ₂ (S)	$-1,284,43+359.84T$	20), 21), 22)
3CaO•2SiO ₂ (S)	$-3,248,591+858.39T$	20), 21), 22)
2CaO•SiO ₂ (S)	$-1,918,004+472.61T$	20), 21), 22)
3CaO•SiO ₂ (S)	$-2,584,289+630.15T$	20), 21), 22)

Table 2.4 Formation and interaction parameters in cell model

(1)Ca-Si-O-F system

Parameter	Formation/Interaction Energy (J/mol)	References
$W_{\text{Si-Ca}}^{\text{O}}$	-52,300	12)
$E_{\text{Si-Ca}}^{\text{O}}$	-18,828	12)
$W_{\text{Si-Ca}}^{\text{F}}$	0	12)
$E_{\text{Si-Ca}}^{\text{F}}$	0	12)
$W_{\text{Si-Si}}^{\text{F}}$	2,092,000	12)
$W_{\text{Ca-Ca}}^{\text{F}}$	0	12)
$2E_{\text{Si}}^{\text{O-F}}$	-3,347	12)
$2E_{\text{Ca}}^{\text{O-F}}$	41,840	12)

(2)Ca-Si-Na-O system

Parameter	Formation/Interaction Energy (J/mol)	References
$W_{\text{Si-Ca}}^{\text{O}}$	-52,300	12)
$E_{\text{Si-Ca}}^{\text{O}}$	-18,828	12)
$W_{\text{Si-Na}}^{\text{O}}$	-83,680	24)
$E_{\text{Si-Na}}^{\text{O}}$	-98,324	24)
$W_{\text{Ca-Na}}^{\text{O}}$	0	24)
$E_{\text{Ca-Na}}^{\text{O}}$	0	24)

(Ca-Si-Na-O 系の生成自由エネルギー／相互作用エネルギーである $W_{\text{Si-Na}}^{\text{O}}$, $E_{\text{Si-Na}}^{\text{O}}$, $W_{\text{Ca-Na}}^{\text{O}}$, $E_{\text{Ca-Na}}^{\text{O}}$ については, 文献に値の記載が無いいため Yamada へ確認し, 確認した値を使用した。)

2.5 結言

(1)機械攪拌方式においてCaOにCaF₂、及び、Na₂CO₃を最大25mass%配合したフラックス条件

での脱硫挙動を調査した結果、配合比率の増大に伴い脱硫性は増大するが、ある配合比率で極大を示し、配合比率が高い条件では脱硫性は低下する傾向を示した。

(2) CaF_2 の配合比率が高い条件ではフラックスが著しく凝集する傾向を示すが、フラックスの凝集は実験の初期に生じているものと推定され、実験中のフラックス粒子の凝集に伴う反応面積変化による脱硫挙動への影響は小さいものと推定される。

(3) フラックスの凝集に作用する液相フラックス量を除外した有効な液相フラックス量を仮定することにより脱硫挙動を整理可能であると推定される。

(4) Na_2CO_3 配合フラックスが CaF_2 配合フラックスに比べて脱硫性が高いのは、サルファイドキャパシティが大きいと推定される。また、 Na_2SiO_3 配合フラックスの場合、サルファイドキャパシティが大きいにも関わらず脱硫性が低位であるのは、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 融体における Na_2O 活量が低いと推定される。

参考文献

- 1) 水渡英昭: 第122・123 回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1988), 25.
- 2) 岩瀬正則: 第122・123回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1988), 59.
- 3) I.Shimoda, T.Sato, T.Nakasuga, K.Nakashima and K.Mori: *Tetsu-to-Hagané*, 90(2004), 401.
- 4) S.Mukawa and Y.Mizukami: *Tetsu-to-Hagané*, 82(1996), 659.
- 5) S.Wakamatsu, S.Akai, S.Tanaka, S.Kohira, A.Watanabe and H.Kawashima: *CAMP-ISIJ*, 12 (1999), 735.
- 6) K.Shin, K.Watanabe, M.Nasu, S.Yamamoto, K.Tomita and M.Yamamoto: *CAMP-ISIJ*, 13 (2000), 867.
- 7) T.Yamauchi, Y.Kitano, T.Kamiyama, S.Ogura and N.Kikuchi: *CAMP-ISIJ*, 15 (2002), 875.
- 8) T.Wada, K.Yoshida, I.Kitagawa, M.Asano and M.Sadachika: *CAMP-ISIJ*, 16 (2003), 1063.
- 9) S.Kitamura: *CAMP-ISIJ*, 23 (2010), 527, CD-ROM.
- 10) Y.Nakai, I.Sumii, N.Kikuchi, Y.Kishimoto and Y.Miki: *ISIJ Int.*, 53(2013), 1411.
- 11) M.Iwase, Y.Hino, Y.Nakai, I.Sumii, N.Kikuchi, S.Nabeshima and Y.Kishimoto: Proc. of 4th Int. Cong. on the Science and Tech. of Steelmaking (ICS2008), *ISIJ*, Tokyo, (2008), 288.
- 12) H.Gaye, J.Lehman, T.Matsumiya and W.Yamada: Proc. 4th Int. Conf. Molten Slags and Fluxes, *ISIJ*, Tokyo, (1992), 103.

- 13) C.E.Capes and P.V.Danckwerts: Trans. Inst. Chem. Eng., 43(1965), 116.
- 14) T.Nakamura, Y.Ueda and J.M.Toguri: J. Japan Inst. Met. Mater., 50(1986), 456.
- 15) D.J.Sosinsky and I.D.Sommerville: Metall. Trans. B, 17B(1986), 331.
- 16) J.E.Elliott, M.Gleiser and V.Ramakrishna: "Thermochemistry for steelmaking", vol II (1963)
[Addison Wesley Pub. Co., Reading Mass.]
- 17) S.Hara, T.tokonami and K.Ogino: *Tetsu-to-Hagané*, 78(1992), 557.
- 18) F.Tsukihashi and N.Sano: *Tetsu-to-Hagané*, 71(1985), 815.
- 19) D.N.Rego, G.K.Sigworth and W.O.Philbrook: Metall. Trans. B, 19B(1988), 655.
- 20) 第3版鉄鋼便覧 I, 日本鉄鋼協会編, 丸善、東京, (1981).
- 21) H.Gaye and J.Welfringer: Proc. 2nd Int. Symp. Metall. Slags and Fluxes, TMS-AIME, Warrendale, PA, (1984), 357.
- 22) 日本学術振興会製鋼第19委員会: 製鋼反応の推奨平衡値(1984).
- 23) O.Knacke, O.Kubaschewski and K.Hesselmann: Thermo-chemical Properties of Inorganic substances II, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg (1991).
- 24) W.Yamada and T.Matsumiya: CAMP-ISIJ, 6(1993), 1078.

第3章 ガス吹き込みノズル先端部の凝固鉄生成限界とガス冷却能

3.1 緒言

精錬装置におけるガス吹き込みによる鉄浴の攪拌は、熱・物質移動を促進させ、反応速度を増大、制御する手段として積極的に活用されている。特に転炉では、多量の攪拌ガスによる強い攪拌が指向され、ステンレス製等の金属製の管を使用したガスの吹き込みが行われているが、高温鉄浴へのガス吹き込みのため、管の先端部にガスの冷却能により溶鉄浴を凝固させ、管の保護層を形成させることで、管、および、管近傍の耐火物の損耗の抑制を図っている。この凝固鉄は断面形状の特徴からマッシュルームと称され、マッシュルームの形成、および、形成に関するガス種の影響について、これまでに多数の報告がある。

Ohguchi ら¹⁾は、ポーラス状のマッシュルーム形成について伝熱モデルによる解析を行い、ガス流量やスーパーヒートがマッシュルーム形状に与える影響を示した。また、マッシュルーム表面での溶鉄浴とガスの熱伝達に関する簡易モデルを考案し、計算結果が伝熱モデルと良い一致を示すことを示した。Komatani ら²⁾は、5ton 規模でのガス吹き込み実験でのマッシュルーム生成限界を Ohguchi らの簡易モデルを使用して解析し、マッシュルーム径をマッシュルーム生成限界の指数として評価できることを示した。

Kishimoto ら³⁾は、酸素底吹き2重管ノズル先端部に形成するマッシュルームの熱バランスをモデル化し、マッシュルームのマクロな成長挙動は外管の冷却能と溶鋼からマッシュルームへの対流熱伝達のバランスでほぼ決まっているとしている。

ガス種による冷却能の違いについては、Ishibashi ら⁴⁾が2重管羽口において、内管のガスを酸素、外管のガスをアルゴン(Ar)、あるいは、プロパン(C_3H_8)とした吹き込み実験を行い、羽口の溶損状況から C_3H_8 の分解熱の約 1/30 が羽口冷却に寄与すると報告している。但し、羽口溶損長を指標とし、溶損長の小さい条件から分解熱の寄与率を見積もっているため、寄与率の値は曖昧である。また、Nozaki ら^{5),6)}は2重管羽口における外管の炭化水素吹き込みによる鋼中水素の上昇を抑えるために CO_2 吹き込みを行い、 C_3H_8 を冷却ガスとして使用した場合と同様のマッシュルーム生成を確認している。但し、メタル浴中に C が過剰にある場合は、 $CO_2 + C = 2CO$ の吸熱反応が進むが、C が少ない吹錬末期の高温のメタル浴では、吸熱反応はもはや起こらず、 CO_2 の顕熱しか期待できないとも述べている。一方、Shibutani ら⁷⁾は、 CO_2 は酸化性ガスであり、吹錬末期に羽口近傍に多量の FeO が生成する現象を抑制し得ず、羽口耐火物の化学的損傷が著しい欠点を有しているとし、CO ガスによる羽口保護効果を報告している。Ibaraki ら⁸⁾は 170T の LD-CB において

吹錬中期に底吹きガスを CO_2 から N_2 への変更を行い、ガス種によるマッシュルーム冷却力の差を伝熱解析と羽口耐火物の温度推移から評価し、マッシュルーム冷却力は CO_2 、 N_2 、 Ar の順に強いと報告している。Iso ら⁹⁾は、170T の LD-CB 炉において底吹きガスを Ar 、 CO_2 とした吹き込み試験を行い、マッシュルームの生成有無についてマッシュルーム形成の伝熱解析を行い、ガス顕熱から計算される条件と良い一致を示すと報告している。

このようにマッシュルーム形成に関するガス種の影響の検討は多数為されてはいるものの、反応熱の寄与については不明な点が多く、羽口冷却能を制御する上で、ガスの有効な冷却能を定量的に評価する必要があると考えられる。そこで本研究では、ガス種を変えてマッシュルームの生成限界を調査し、Ohguchi らのモデル式にガス反応熱項を加えた式を使用し、マッシュルーム生成限界条件でのガス種毎の反応熱の寄与率を見積もった。

3.2 実験方法

1ton 規模の誘導溶解炉を使用して炉の底部に設置したステンレス製の底吹きノズルからガスを吹き込み、ノズル先端部のマッシュルーム生成挙動を調査した。実験では底吹き実験を行う炉とは別の炉にて溶鉄を作成し、溶鉄用の鍋状容器にて、一旦、溶鉄を受けた後、底吹き実験を行う炉に溶鉄を装入した。底吹き実験に使用した誘導溶解炉の模式図を Fig.3.1 に、溶鉄の成分を Table 3.1 に示す。誘導溶解炉に溶鉄を装入後、各種ガスを所定の流量に設定し、誘導加熱により溶鉄の温度を溶鉄のスーパーヒート(溶鉄温度と Fe-C 系の固相線温度の差)が $150\sim 350\text{K}$ 程度になるように溶鉄温度を $1668\sim 1845\text{K}$ に調整した。マッシュルームの形成状態が安定した条件での評価とするため、所定の温度で、底吹きノズルの供給圧力がほぼ一定となる状態で10分間保持した。その後、溶解炉内の溶鉄を排出し、炉底部のノズル先端部の状況を確認した。マッシュルームの生成有無は、溶鉄排出後の炉底部の観察に加え、実験中のノズル供給圧力の変動状態からも判断した。

実験条件を Table 3.2 に示す。ステンレス製ノズルは、材質が SUS304 でノズル径の異なる3種類を使用した。ノズル径は、内径 2mm －外径 4mm 、内径 3mm －外径 5mm 、内径 4mm －外径 7mm である。ガス種としては、 Ar ガス、 CO_2 ガス、 C_3H_8 ガスの3種を使用し、 Ar ガスと CO_2 ガスはそれぞれ単体で吹き込んだが、 C_3H_8 ガスは Ar ガスと混合して吹き込んだ。これは、 C_3H_8 ガスの冷却能が高いため、単体で吹き込むと、マッシュルームの生成限界での C_3H_8 ガス流量が、溶鉄がノズル内に侵入する限界ガス流量よりも小さくなり、マッシュルーム生成限界での実験が困難となるから

である。なお、 C_3H_8 ガスが少量であり、実験での流量調整精度の確保が困難であるため、Ar- C_3H_8 混合条件では底吹き羽口耐火物にノズルを3本設置して総流量を増大させ、流量調整精度を向上させて実験を行った。

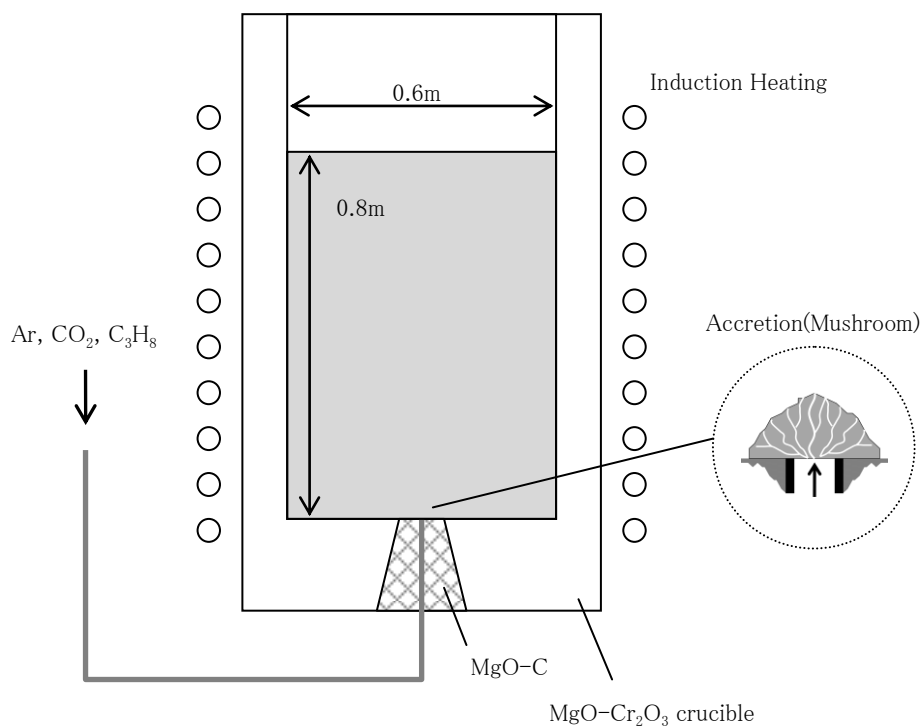


Fig.3.1 Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 3.1 Composition of liquid iron (mass%).

C	Si	Mn	P	S
0.89-2.79	0.12-0.25	0.6-0.91	0.042-0.052	0.006-0.017

Table 3.2 Experimental Conditions for 1ton-scale hot metal experiments.

Capacity (Depth)	1.5ton (0.8m)
Nozzle inner diameter /outer diameter	2/4, 3/5, 4/7 mm
Nozzle length	0.33 m
Gas species/Flow rate	Ar gas/ 0.60–9.87 Nm ³ /h CO ₂ gas/ 0.78–3.20 Nm ³ /h C ₃ H ₈ gas/ 0.07–0.10 Nm ³ /h

さらに、CO₂ ガス、C₃H₈ ガスの底吹き羽口の冷却特性への影響を実機規模で評価するため、新日鐵住金(株)室蘭製鉄所の 270ton 上底吹き転炉(LD-CB)を用いて、底吹きガス種を CO₂ ガスのみ、および、CO₂ ガスと C₃H₈ ガスの混合ガスで溶鉄への吹込み試験を行い、底吹き羽口の損耗性に対するガス冷却力の影響を評価した。LD-CB は溶鋼の攪拌を強化する上底吹き法の一つで、底吹き羽口はステンレス製小径鋼管の集合体からなり、吹込みガス流量の変更幅を大きく取れる特色がある。Table 3.3 に試験条件を示す。CO₂ ガスへの C₃H₈ ガスの混合は、CO₂ 単独の条件とガスの冷却力が同等と推定される条件を以下の要領にて推定し、推定した等冷却力条件の近傍の条件を設定した。ガス冷却力の試算には、1ton 規模実験で求めた反応熱の寄与率を使用し、転炉吹錬末期の条件(溶鉄温度を 1670℃、C 濃度を 0.1%とした)でのマッシュルーム生成限界流量を CO₂ ガス単独、C₃H₈ ガス単独のそれぞれの条件について求め、求めた各ガスでのマッシュルーム生成限界流量の比率から等冷却力の混合比を計算した。

Table 3.3 Experimental Conditions for 270ton LD converter at Muroran Works.

Capacity		270ton	
Bottom	Tuyere		CB-Type
Blowing	Number of tuyeres		2
Conditions	Gas species		CO ₂ , C ₃ H ₈
	Gas Flow Rate	CO ₂	0~0.0148Nm ³ /min/ton
		C ₃ H ₈	0~0.0025Nm ³ /min/ton

3.3 実験結果

先ず、1ton 規模の誘導溶解炉を使用して実施した実験結果について述べる。

Ar ガス単独で吹き込んだ条件での結果を Fig.3.2、Fig.3.3 に示す。図中、凡例の MR はマッシュルームを意味し、●、▲、■はマッシュルームの生成が確認された条件を、○、△、□はマッシュルームの生成が確認されなかった条件である。マッシュルームは、ガス流量が多い程、生成しやすい。また、マッシュルーム生成は溶鉄の凝固現象であるため、同一ガス流量では、凝固温度と溶鉄温度の差が大きい程、マッシュルームが生成しにくいと考えられる。そこで、マッシュルームの生成有無を整理するため、横軸に Ar ガス流量 Q_{Ar} を取り、縦軸に溶鉄温度 T_M とマッシュルーム生成限界温度 T_m の差(スーパーヒート)を取った。マッシュルーム生成限界温度については、Fe-C 系の液相線温度 T_l 、および、固相線温度 T_s の2つの基準で検討し、 $T_m=T_l$ 、あるいは、 $T_m=T_s$ として整理した。マッシュルームが生成しない条件は図中左上の領域(ガス流量が少なく、且つ、スーパーヒートが大きい条件)に分布し、マッシュルームが生成する条件は図中右下の領域(ガス流量が多く、且つ、スーパーヒートが小さい条件)に分布するため、この領域の境界をノズル径毎に示した。Fig.3.2 の液相線温度をマッシュルーム生成限界温度とした場合では、ノズル内径が 4mm の条件でスーパーヒートが同一でも、ガス流量の多い方がマッシュルームは生成しない条件になっているが、Fig.3.3 の固相線温度をマッシュルーム生成限界温度とした場合は、このような逆転は起きておらず、マッシュルーム生成限界温度としては固相線温度を選択した方が、マッシュルーム生成限界条件の評価には適していると考えられる。

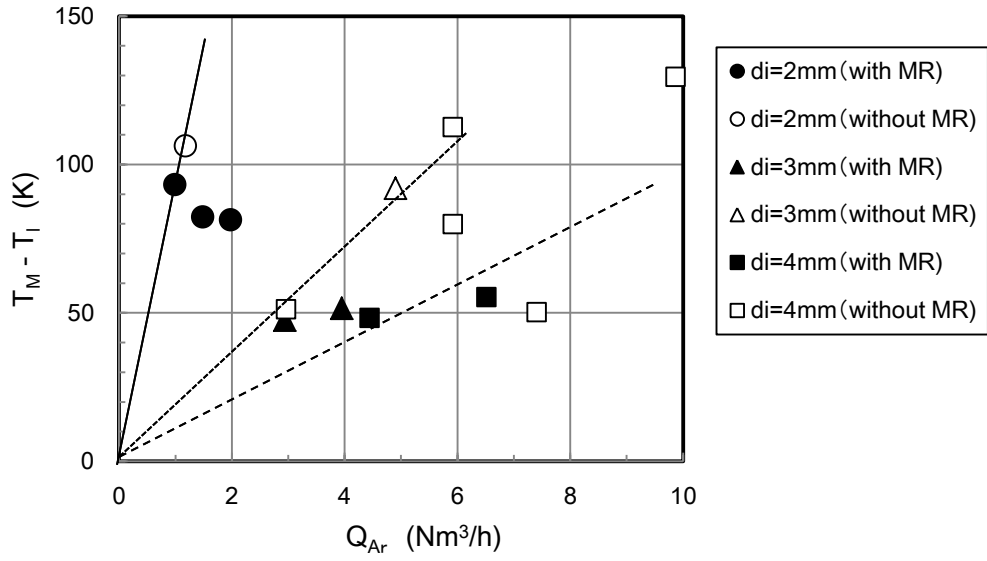


Fig.3.2 Effect of superheat and Ar gas flow rate on accretion formation. Liquidus temperature of Fe-C alloy is used as T_m .

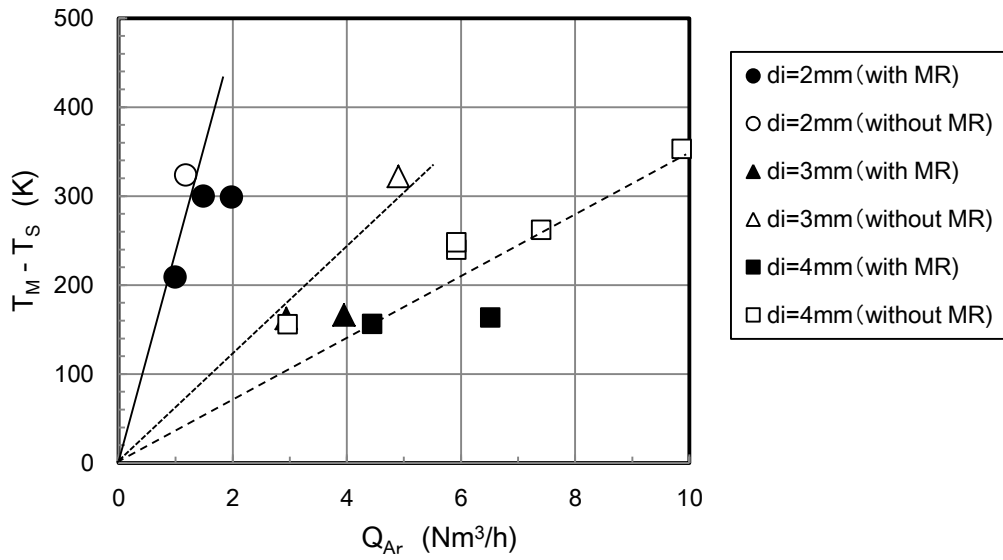


Fig.3.3 Effect of superheat and Ar gas flow rate on accretion formation. Solidus temperature of Fe-C alloy is used as T_m .

CO₂ガス単独で吹き込んだ条件での実験結果を Fig.3.4 に示す。Ar ガスを吹き込んだ場合と同様に、固相線温度をマッシュルーム生成限界温度として整理した。ノズル内径が2mm の場合の結果を Ar ガス吹き込み時の結果と比較すると、Ar ガスの場合、マッシュルーム生成限界の境界線がガス流量 1Nm³/h でスーパーヒート 250K 程度であるが、CO₂ガスの場合、ガス流量 1Nm³/h でスーパーヒート 400K 程度である。CO₂ガスの方が、より高温でもマッシュルームが生成しており、CO₂ガスの冷却力が Arガスの冷却力より大きいことを示している。

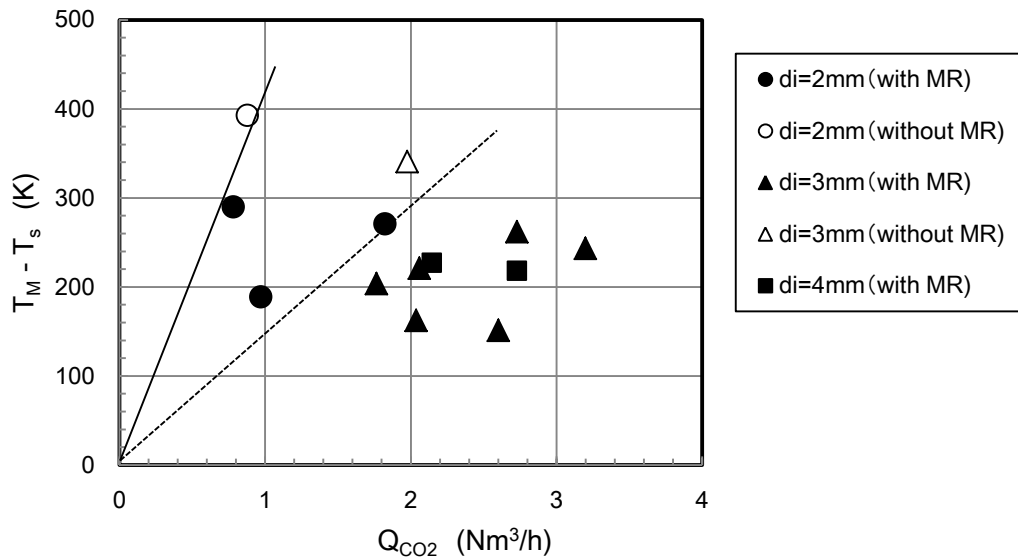


Fig.3.4 Effect of superheat and CO₂ gas flow rate on accretion formation.

ノズルへの溶鉄の差込みを抑制するため、実験可能なガス流量には下限がある。冷却力の大きい C₃H₈ ガスを単独で吹き込む場合、差し込みを抑制できるガス流量でマッシュルーム生成限界条件を評価するには、溶鉄温度をより高温にする設定する必要があるが、設備制約から困難であるため、Ar ガスに少量の C₃H₈ ガスを混合することで冷却力を落として実験を行った。Ar ガスと C₃H₈ガスの混合ガスを吹き込んだ条件での実験結果を Fig.3.5 に示す。溶鉄温度が 1753K の場合、Ar ガス流量が 1.00～1.33Nm³/h、C₃H₈ガス流量が 0.10Nm³/h の条件ではマッシュルームの生成が観察され、Ar ガス流量が 1.00Nm³/h、C₃H₈ガス流量が 0.07Nm³/h の条件においてもマッシュルームの生成が観察された。一方で、溶鉄温度が 1841K の場合、Ar ガス流量が 0.60～0.80Nm³/h、C₃H₈ガス流量が 0.10Nm³/h の条件ではマッシュルームの生成が観察されなかった。

なお、溶鉄温度が 1753K の場合、スーパーヒートは 331～334K、溶鉄温度が 1841K の場合、スーパーヒートは 417～425K であった。

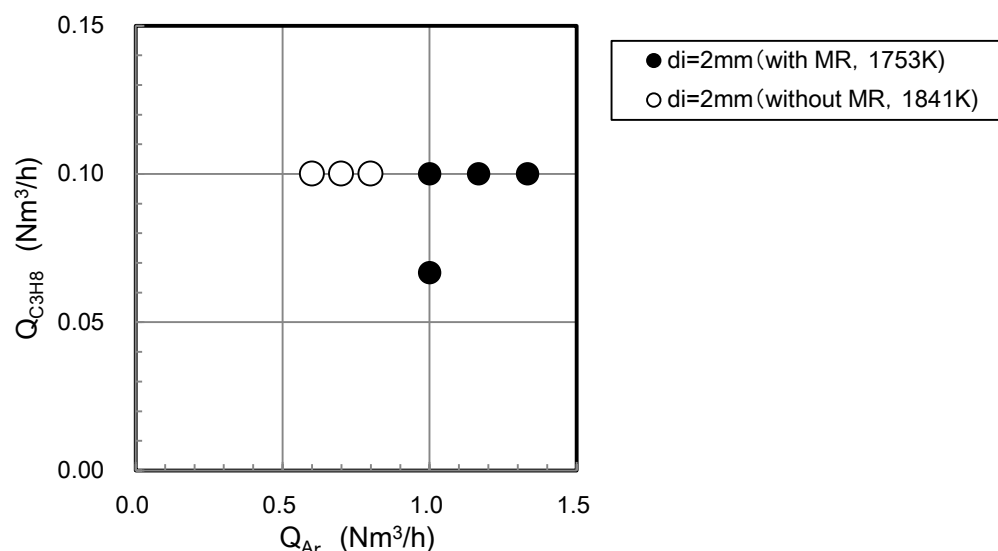


Fig.3.5 Effect of Ar-C₃H₈ mixed gas flow rate on accretion formation.

最後に、室蘭 270ton 転炉を用いて CO₂ ガスと C₃H₈ ガスの混合ガスを吹き込んだ条件での底吹き羽口の損耗性評価結果を Fig.3.6 に示す。底吹き羽口の損耗速度はレーザー応用プロフィール測定装置を使用して測定し、CO₂ ガス単独の通常操業条件での底吹き羽口の損耗速度と比較した。図中の点線は、CO₂ ガス流量が 0.015Nm³/min/t の条件と同等の冷却力と推定される CO₂ ガスと C₃H₈ ガスの混合条件である。冷却力の推定については考察で後述する。CO₂ ガス流量を通常操業条件(0.0148Nm³/min/t)の半分の流量とした場合、C₃H₈ ガスの流量が 0.0011Nm³/min/t 以上の条件では底吹き羽口の損耗速度は通常操業条件よりも小さい傾向を示したが、C₃H₈ ガスの流量が 0.0010 Nm³/min/t 以下の条件では、底吹き羽口の損耗速度は通常操業よりも大きい傾向を示した。

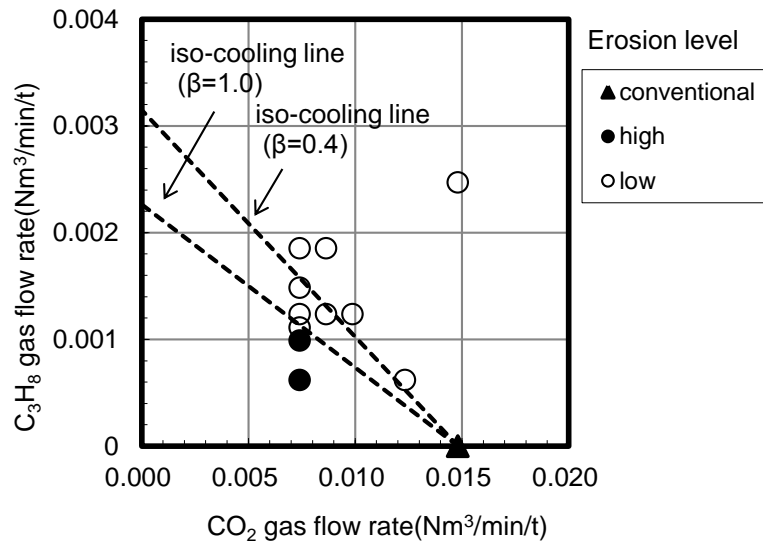


Fig.3.6 Relation between gas mixing conditions and erosion level.

3.4 考察

マッシュルームの生成限界条件において、溶鉄からの受熱量とガスの冷却力の間の熱バランスを考察することにより、ガス毎の冷却力の評価を行った。Komatani ら²⁾は Oguchi らの簡易モデル式(3.1)¹⁾を元に、マッシュルームの生成限界を評価している。

$$2\pi r^2 h (T_M - T_m) = C_p (T_m - T_g) Q \quad (3.1)$$

ここで、 r :マッシュルーム半径(m)、 h :液体金属とマッシュルーム間の熱伝達係数(kJ/m²/s/K)、 T_M :液体金属の温度(K)、 T_m :液体金属の融点(K)、 C_p :ガスの比熱(J/Nm³/K)、 Q :ノズルから吹き込まれるガス量(Nm³/s)、 T_g :ガス温度(K)である。

Komatani らはマッシュルーム生成限界温度として Fe-C の液相線温度を使用し、マッシュルームの生成限界条件についてマッシュルーム径 r を指標として整理した。この整理では $r \geq 2\text{cm}$ の条件にてマッシュルーム生成としているが、ノズル直径 2～3mm であることに對し、 r は 2cm と相対的に大きな条件である。

実験結果の Fig.3.2 と Fig.3.3 より、マッシュルーム生成限界温度として Fe-C 系の液相線温度より固相線温度を基準として採用した方が、マッシュルームの生成限界を定量的に評価できること

が分かった。底吹きノズル先端近傍では、吹き込むガスによる流動や底吹きガスの後退現象により流動性が高い状態となっている。なお、底吹きガスの後退現象とは、液中に吹き込まれたガス（液中ジェット）の破断現象に伴い液中ジェットが吹き込む方向とは逆方向に吹き戻される現象である¹⁰⁾。Shibutani ら¹¹⁾の報告にあるように 2 相共存条件では固相率が高い状態でも流動性を呈することから、ガスにより溶鉄が冷却されても流動性が低い状態にまで冷却されないと生成した凝固鉄がノズル先端部に付着し留まることができないと考えられる。従って、マッシュルームの生成限界の評価では、高固相率条件を考慮した固相線温度を基準に取るべきと考えられる。そこで、Ohguchi らの簡易モデル式(1)において、マッシュルーム生成限界温度を Fe-C 系の固相線温度とし、式左辺の溶鉄とマッシュルーム生成限界温度との温度差を $T_M - T_S$ とし、式右辺の温度差であるマッシュルーム生成限界温度と吹き込むガス温度の差を $T_S - T_g$ として、Ar ガスを吹き込んだ場合の実験結果を考察した。ここでマッシュルームの半径は、マッシュルームの生成限界を評価するため、吹き込みノズルの半径を限界のマッシュルーム半径とした。また、Ohguchi らの式では、溶鉄とマッシュルーム間の熱伝達係数を一定値として扱っているが、流動状態によって熱伝達量が変化すると考え、Isobe ら¹²⁾の扱いと同様に、熱伝達係数が攪拌動力密度の 0.3 乗に比例すると仮定し、その比例定数を α として (3.1) 式を (3.2) 式で表した。なお、攪拌動力密度 $\dot{\epsilon}$ には Sano ら¹³⁾の式を使用した。攪拌動力密度の計算では、 CO_2 の場合、 $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ の反応によりガスが 2 倍になると仮定し、 C_3H_8 の場合、 $\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow 3\text{C} + 4\text{H}_2$ の反応によりガスが 4 倍になるとして、反応の影響を考慮した。

$$2\pi r_c^2 (\alpha \dot{\epsilon}^{0.3}) (T_M - T_S) = C_p (T_S - T_g) Q \quad (3.2)$$

ここで、 r_c : マッシュルーム生成限界半径(=ノズル半径) (m)、 α : Isobe らの扱いに従って熱伝達係数が攪拌動力密度の 0.3 乗に比例するとした場合の比例定数、 $\dot{\epsilon}$: 攪拌動力密度(W/t)、 T_M : 溶鉄温度(K)、 T_S : マッシュルーム生成限界温度(=Fe-C 系固相線温度) (K)、 C_p : ガス比熱(J/Nm³/K)、 T_g : ガス温度(K)、 Q : ガス流量(Nm³/s)である。なお、SI 単位に従えば、 $\dot{\epsilon}$ を標記する単位として W/kg を適用するのが好ましいが、容量の大きい転炉内の攪拌動力を標記するのに慣例的に使用されてきた W/t を用いた。

熱量計算に使用したガスの物性値を Table 3.4 に示す。比熱の値は、いずれのガスも化学便覧¹⁴⁾の値を使用し、後述するように温度依存性のある CO_2 と C_3H_8 については比熱を温度の関数とし

て標準状態から評価温度である Fe-C 系の固相線温度の範囲で積分することによりエンタルピー変化を計算した。反応熱については、CO₂ の場合、 $\underline{\text{C}} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ とし、製鋼反応の推奨平衡値¹⁵⁾に記載の式から求めた標準状態での値である 6460kJ/Nm³ に、評価温度である Fe-C 系の固相線温度での温度補正を、生成系である CO、C と反応系である CO₂ のエンタルピー差 (-361 ~ -267kJ/Nm³) より行い、6099 ~ 6193kJ/Nm³ とした。また、C₃H₈ ガスの場合は、熱分解反応を $\text{C}_3\text{H}_8 = 3\text{C} + 4\text{H}_2$ とし、化学便覧¹⁴⁾に記載の標準状態での値である 4636kJ/Nm³ に、CO₂ の場合と同様に評価温度である Fe-C 系の固相線温度での温度補正を、生成系である C、H₂ と反応系である C₃H₈ のエンタルピー差 (1159kJ/Nm³) より行い、5795kJ/Nm³ とした。

Table 3.4 Physical properties used to heat balance estimation.

	Specific heat (kJ/Nm ³ /K)	Heat of Decomposition (kJ/Nm ³)
Ar	0.929	—
CO ₂	1.660 ~ 2.642	6099 ~ 6193
C ₃ H ₈	3.277 ~ 9.024	5795

Ar ガスの実験結果について横軸に(3.2)式左辺の α を 1 として計算した溶鋼からの受熱量を、縦軸に右辺のガス冷却量を取り、マッシュルーム生成有無の限界(境界)条件を検討するとともに、境界線の勾配から熱伝達係数である $\alpha \varepsilon^{0.3}$ の係数 α の値を求めた。なお、マッシュルーム生成限界半径をノズル半径としたが、マッシュルーム生成限界半径 r_c をノズルの内径 d_i の半分とした場合の結果を Fig.3.7 に、外径 d_o の半分とした場合の結果を Fig.3.8 に示す。ここで、 d_i : ノズル内径(m)、 d_o : ノズル外径(m)である。マッシュルーム直径をノズルの内径とした条件の方が、生成有無の境界を明瞭に分けることができている。マッシュルーム生成の起点はガスに最も近い管内壁の角であり、マッシュルーム生成限界直径としては、ノズル内径とすることが適当であると考えられる。

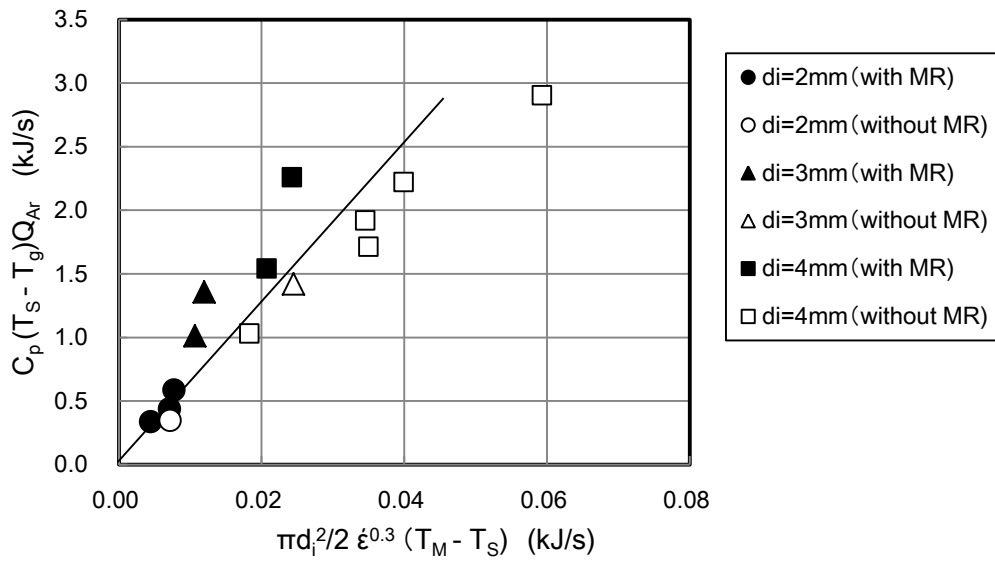


Fig.3.7 Heat balance on the surface of accretion (Ar gas). Inner nozzle diameter is used as accretion diameter.

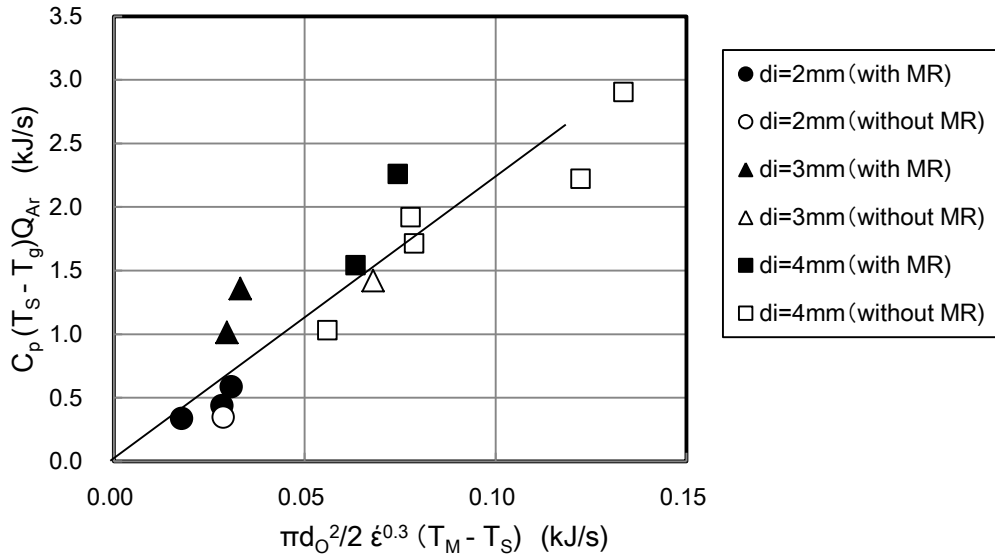


Fig.3.8 Heat balance on the surface of accretion (Ar gas). Outer nozzle diameter is used as accretion diameter.

Fig.3.7 の限界線の勾配から比例定数である α を求めると $\alpha = 63$ である。熱伝達係数に相当する $63 \epsilon^{0.3}$ の値を、今回の実験条件から計算すると $213 \sim 421 \text{ kJ/m}^2/\text{s/K}$ ($5.1 \sim 10.1 \text{ cal/cm}^2/\text{s/K}$)

であり、熱伝達係数としては大きな値となった。一般的に、これほど大きな値は凝縮熱伝達で見られるが、マッシュルーム生成限界条件での熱伝達であり、凝固現象を伴う現象であるため妥当であると考えられる。凝縮熱伝達は、気体－液体間の相変態を伴う熱伝達であるため熱伝達率が大きく、水蒸気での滴状凝縮熱伝達率では $200 \sim 400 \text{ kJ/m}^2/\text{s/K}$ 程度の大きさを示す¹⁶⁾。マッシュルーム生成は液体－固体間の相変態を伴う熱伝達であるが、相変態を伴うため界面では潜熱分の移動があり、凝縮熱伝達のように熱伝達率が大きくなると考えられる。Komatani らは熱伝達係数を $8.4 \text{ kJ/m}^2/\text{s/K}$ ($0.2 \text{ cal/cm}^2/\text{s/K}$) と今回の結果と比べ小さい値を使用しているが、マッシュルーム指標(限界半径) r を 2 cm と大きく見積もっており、熱伝達面であるマッシュルーム表面積が大きい条件で熱バランスをとったためと考えられる。

次に反応を伴うガスである CO_2 ガスと C_3H_8 ガスについて、反応熱がマッシュルーム生成に及ぼす影響を評価するため(3.2)式に反応熱項を加えた(3.3)式を使用して反応熱の寄与率を評価した。なお、 CO_2 ガスや C_3H_8 ガスの場合、比熱が温度依存性を有するためガスの顕熱量は積分形とし、反応熱の温度補正を(3.4)式として評価を行った。

$$2\pi r_c^2 (\alpha \epsilon^{0.3}) (T_M - T_s) = \left(\int_{T_g}^{T_s} C_p dT \right) Q + \beta q Q \quad (3.3)$$

$$q = q_0 + \int_{T_g}^{T_s} \Delta C_p dT \quad (3.4)$$

ここで、 β : 反応熱の寄与率(-)、 q : 実験温度での反応熱(J/Nm^3)、 q_0 : 標準状態での反応熱(J/Nm^3)、 ΔC_p : 生成系と反応系の比熱差($\text{J/Nm}^3/\text{K}$)であり、 $T_g = 298(\text{K})$ とした。

CO_2 ガスを吹き込んだ場合の実験結果について横軸に右辺第二項のガスの反応熱 qQ をとり、縦軸に左辺第一項の受熱項と右辺第一項のガスの顕熱項の差を取ったものを Fig.3.9 に示す。内径 2 mm 、及び、内径 3 mm のノズルを使用した場合、縦軸の値は $0 \sim 0.1 \text{ kJ/s}$ にあることに対し、横軸の反応吸熱量は $1.5 \sim 3.5 \text{ kJ/s}$ であるにも関わらず、マッシュルームが生成していないことから考えると、 CO_2 の溶鉄中 C との反応熱の寄与はほぼ無いと見積もられる。また、内径 4 mm のデータも考慮し、内径 3 mm でマッシュルーム生成が認められなかった条件と内径 4 mm でマッシュルーム生成が認められた条件の近傍をマッシュルーム生成限界と仮定しても、推定される反応熱の寄与率は高々 0.03 程度である。 CO_2 ガスの場合、溶鉄中の C との反応($\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$)であるた

め、ノズル先端では一部の CO_2 しか反応せず、その結果、寄与率が小さくなっていると考えられる。

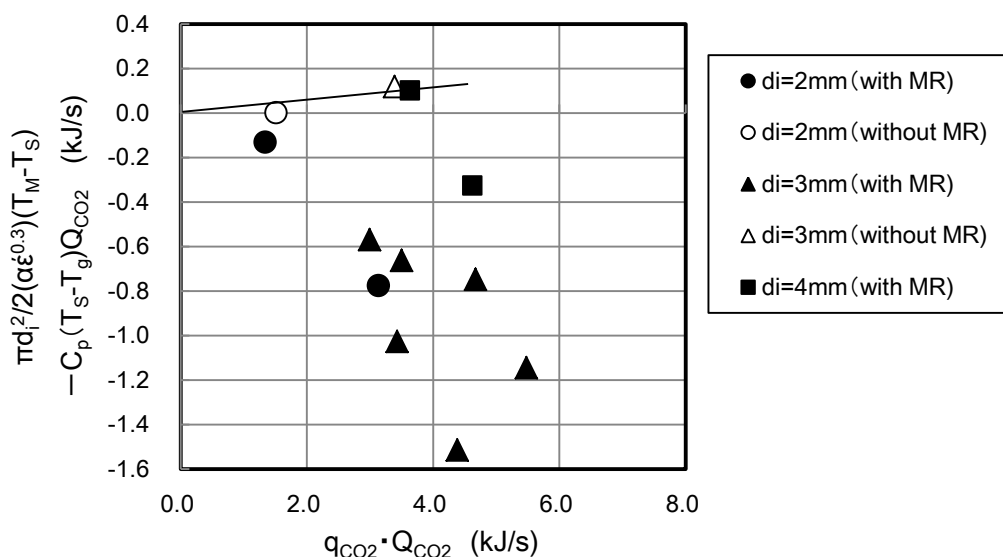


Fig.3.9 Heat balance on the surface of accretion (CO_2 gas).

次に Ar ガスと C_3H_8 ガスの混合条件での実験結果を使用して C_3H_8 ガスの反応熱の寄与率を見積もった。横軸に C_3H_8 ガスの分解反応熱をとり、縦軸にマッシュルーム受熱量と Ar ガス、および、 C_3H_8 ガスの顕熱増加量の差をとったものを Fig.3.10 に示す。マッシュルームの生成限界近傍の実験点が少ないことから、反応熱の寄与率は境界の範囲として求めた。最大値は、マッシュルームが生成しなかった条件のうち冷却に対し熱負荷の最も小さい条件と原点とを結んだ線の勾配から $\beta = 1$ とし、最小値は、マッシュルームが生成した条件のうち冷却に対し熱負荷の最も大きい条件と原点とを結んだ線の勾配から $\beta = 0.4$ として、寄与率を $\beta = 0.4 \sim 1$ の範囲と推定した。 C_3H_8 ガスの熱分解反応は 800°C 程度で生じるが、ノズル先端近傍は高温であることからノズル先端部近傍で C_3H_8 の熱分解反応が速やかに起こり、その結果、寄与率が大きいと考えられる。

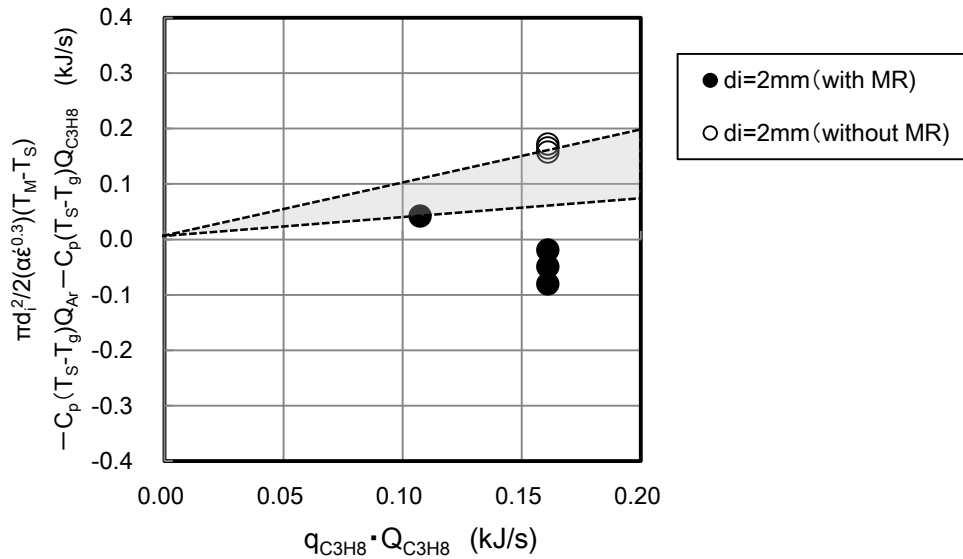


Fig.3.10 Heat balance on the surface of accretion (Ar-C₃H₈ mixed gas).

室蘭製鉄所の転炉にて行った試験結果について底吹きガスの冷却能と底吹き羽口の損耗性の関係を考察した。転炉吹錬終了時の溶鉄温度、及び、溶鉄中 C 濃度を用いて、CO₂ ガス単独、及び、C₃H₈ ガス単独吹き込み条件でのマッシュルーム生成限界ガス流量を(3)、(4)式を用いて求め、その限界ガス流量の比をガス冷却能比 R_c として求めた。CO₂ ガス単独吹き込み条件でのマッシュルーム生成限界流量を $Q_{CO2,L}$ 、C₃H₈ ガス単独吹き込み条件でのマッシュルーム生成限界流量を $Q_{C3H8,L}$ とすると $R_c = Q_{CO2,L} / Q_{C3H8,L}$ である。ガス冷却能比 R_c は C₃H₈ ガスの反応熱寄与率 β を 0.4 とした場合、 $R_c = 4.7$ 、C₃H₈ ガスの反応熱寄与率 β を 1 とした場合、 $R_c = 6.5$ となる。このガス冷却能比を使用して、通常作業時の CO₂ ガス流量と同等の冷却能を有する CO₂ ガスと C₃H₈ ガスの混合条件を求め Fig.3.6 に図示した。図示した等冷却能線より上方の範囲は通常作業と比較してガスの冷却能が高い領域である。試験で観察された底吹き羽口の損耗性は $\beta = 1.0$ の等冷却能線より上方の範囲で通常条件より低下する傾向を示しており、生成する殆どの C₃H₈ ガスの反応熱は底吹き羽口の冷却に寄与しているものと考えられる。1ton 規模の底吹き実験から評価したガス冷却能は妥当であると言える。実機転炉では本実験の底吹きガス攪拌力より強い攪拌条件の場合もあり、実験で評価した熱伝達係数より大きな値となることも想定される。今後、実機底吹きの強攪拌条件下での熱伝達について、検討を加えていく必要があると考えられる。

【補足】 ガス冷却能比 R_c の求め方について

CO_2 ガス単独吹き込み条件でのマッシュルーム生成限界流量を $Q_{\text{CO}_2,L}$ 、 C_3H_8 ガス単独吹き込み条件でのマッシュルーム生成限界流量を $Q_{\text{C}_3\text{H}_8,L}$ とし、限界ガス流量の比をガス冷却能比 $R_c = Q_{\text{CO}_2,L}/Q_{\text{C}_3\text{H}_8,L}$ として求めた。攪拌動力密度 $\dot{\epsilon}$ は、ガス流量 Q 、溶鉄温度 T_M 、溶鉄密度 ρ 、溶鉄浴深さ h 、ガス温度 T_g の関数であるが、ガス流量 Q 以外はガス条件に依存せず、また、(3.3)式左辺の $\dot{\epsilon}$ 以外はガス条件に依存しないため、 $\dot{\epsilon} \propto Q$ よりガス流量 Q 以外の値を A とすると、(3.3)式の左辺は(3.5)式で、(3.3)式の右辺は(2.4)式より(2.6)式で表されることから、マッシュルーム生成限界流量は(3.7)式で表される。

$$2\pi r_c^2 (\alpha \dot{\epsilon}^{0.3}) (T_M - T_g) = A \cdot Q^{0.3} \quad (3.5)$$

$$\left(\int_{T_g}^{T_s} C_p dT \right) Q + \beta q Q = \left\{ \int_{T_g}^{T_s} C_p dT + \beta \left(q_0 + \int_{T_g}^{T_s} \Delta C_p dT \right) \right\} Q \quad (3.6)$$

$$Q = \left[\frac{A}{\left\{ \int_{T_g}^{T_s} C_p dT + \beta \left(q_0 + \int_{T_g}^{T_s} \Delta C_p dT \right) \right\}} \right]^{\frac{10}{7}} \quad (3.7)$$

CO_2 の比熱を C_{p,CO_2} 、反応熱を q_{0,CO_2} 、比熱差を $\Delta C_{p,\text{CO}_2}$ とし、 C_3H_8 の比熱を $C_{p,\text{C}_3\text{H}_8}$ 、反応熱を $q_{0,\text{C}_3\text{H}_8}$ 、比熱差を $\Delta C_{p,\text{C}_3\text{H}_8}$ とすると、 CO_2 ガス単独吹き込み条件でのマッシュルーム生成限界流量 $Q_{\text{CO}_2,L}$ は(3.8)式で、 C_3H_8 ガス単独吹き込み条件でのマッシュルーム生成限界流量 $Q_{\text{C}_3\text{H}_8,L}$ は(3.9)式で表されることから、ガス冷却能比 R_c は(3.10)式で表される。

$$Q_{\text{CO}_2,L} = \left[\frac{A}{\left\{ \int_{T_g}^{T_s} C_{p,\text{CO}_2} dT + \beta \left(q_{0,\text{CO}_2} + \int_{T_g}^{T_s} \Delta C_{p,\text{CO}_2} dT \right) \right\}} \right]^{\frac{10}{7}} \quad (3.8)$$

$$Q_{\text{C}_3\text{H}_8,L} = \left[\frac{A}{\left\{ \int_{T_g}^{T_s} C_{p,\text{C}_3\text{H}_8} dT + \beta \left(q_{0,\text{C}_3\text{H}_8} + \int_{T_g}^{T_s} \Delta C_{p,\text{C}_3\text{H}_8} dT \right) \right\}} \right]^{\frac{10}{7}} \quad (3.9)$$

$$R_c = \frac{Q_{\text{CO}_2,L}}{Q_{\text{C}_3\text{H}_8,L}} = \left[\frac{\int_{T_g}^{T_s} C_{p,\text{C}_3\text{H}_8} dT + \beta \left(q_{0,\text{C}_3\text{H}_8} + \int_{T_g}^{T_s} \Delta C_{p,\text{C}_3\text{H}_8} dT \right)}{\int_{T_g}^{T_s} C_{p,\text{CO}_2} dT + \beta \left(q_{0,\text{CO}_2} + \int_{T_g}^{T_s} \Delta C_{p,\text{CO}_2} dT \right)} \right]^{\frac{10}{7}} \quad (3.10)$$

3.5 結言

溶鉄中へのガス吹き込みにおいて、ガス吹き込みノズル先端部に形成される凝固鉄(マッシュルーム)の生成限界実験を 1ton 規模溶解炉にて行い、以下の結果を得た。

- (1) マッシュルーム生成限界は、マッシュルーム径をガス吹き込みノズルの内径とし、また、凝固鉄温度を Fe-C 系の固相線温度とすることで評価できる。
- (2) Ohguchi らの式を使用してマッシュルーム限界における熱伝達係数を、熱伝達係数を $\alpha \cdot \epsilon^{0.3}$ として Ar ガスでの実験結果を元に見積もると、 $\alpha = 63$ となった。
- (3) 反応熱のある CO₂ ガスや C₃H₈ ガスについての実験結果を、Ohguchi らの式に反応熱の項を加えた式にて評価した結果、CO₂ ガスの反応熱の寄与はほとんど無く、C₃H₈ ガスの反応熱の寄与率は 0.4~1 と見積もられた。
- (4) 室蘭製鉄所の 270ton 上底吹き転炉にて、CO₂ ガスと C₃H₈ ガスの混合条件でのガス吹き込み試験を行い、底吹き羽口へのガス冷却能の影響を評価した結果、殆どの C₃H₈ ガス反応熱は底吹き羽口の冷却に寄与しており、1ton 規模実験にて評価したガス冷却能は妥当であると考えられる。

参考文献

- 1) S.Ohguchi and D.G.C Robertson; *Ironmaking Steelmaking*, 10(1983), 15.
- 2) M.Komatani, T.Murai, H.Nakamura, H.Mizutani and I.Kikuchi: *CAMP-ISIJ*, 8(1995), 1105.
- 3) Y.Kishimoto, Y.Kato, T.Fujii and Y.Habu: *Tetsu-to-Hagané*, 70(1984), S254.
- 4) M.Ishibashi and S.Yamamoto: *Tetsu-to-Hagané*, 65(1979), A133.
- 5) T.Nozaki, K.Nakanishi, T.Saito, N.Harada, N.Bessho and T.Emi: *Tetsu-to-Hagané*, 66(1980), S241.
- 6) 野崎努: 底吹き転炉法, 日本鉄鋼協会, 東京, (2000), 41.
- 7) T.Shibutani, H.Nakamura, N.Harada, T.Fujii, S.Watanabe and Y.Habu: *Tetsu-to-Hagané*, 70(1984), S256.
- 8) T.Ibaraki, M.Okajima, Y.Ueda, M.Kanamoto and K.Arima: *Tetsu-to-Hagané*, 71(1985), S175.
- 9) H. Iso, Y. Jyono, K. Arima, M. Kanemoto, M. Okajima and H. Narita: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, 28 (1988), 49.
- 10) T.Aoki: *Tetsu-to-Hagané*, 76(1990), 1996.

- 11) A.Shibutani, K.Arihara and T.Nakamura: *Tetsu-to-Hagané*, 66(1980), 1550.
- 12) K.Isobe, H.Maede, K.Ozawa, K.Umezawa and C.Saito: *Tetsu-to-Hagané*, 76(1990), 2033.
- 13) M.Sano and K.Mori: *Tetsu-to-Hagané*, 68(1982), 2451.
- 14) 化学便覧基礎編Ⅱ改訂 5 版, 日本化学学会編, 丸善株式会社, 東京, (2004), 219,242,245,971
- 15) 製鋼反応の推奨平衡値, 日本学術振興会製鋼第 19 委員会, 東京, (1984), 63.
- 16) I.tanazawa, J.Ochiai, Y.Utaka and S.Shioji: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng.*, 42(1976), 2846.

第 4 章 結論

4.1 本研究の総括

本研究では、還元精錬の基幹プロセスである機械攪拌式脱硫と製鋼酸化精錬の基幹プロセスである転炉を対象として、プロセスの生産性および効率性を向上させることを目的とした。特に機械攪拌式脱硫においては、脱硫剤の高液相条件における凝集挙動を調査し、脱硫効率への液相条件の影響を検討した。また、転炉においては冶金特性を大きく向上させる底吹きガスによる攪拌に関して、安定したガス吹き込みを行うための羽口冷却に及ぼすガス冷却能、及び、ガス種による違いを検討した。

第 2 章では、機械攪拌式溶銑脱硫における脱硫剤溶融性の影響について述べた。脱硫剤の反応性を増大させるためには脱硫剤の液相比率を増大させることが有効であるが、従来、機械攪拌式では高液相条件での脱硫挙動に関する知見は無かった。機械攪拌式では、脱硫剤は攪拌により溶鉄内に巻き込まれ溶鉄内で循環している過程で、脱硫剤粒子間の接触により脱硫剤同士の凝集が生じる。脱硫剤が高液相率の条件では、この脱硫剤粒子間の凝集が著しく進行し、特に液相率が 20% に近くなると肥大した脱硫剤粒が形成され、脱硫速度が著しく低下することを明らかにした。また、 Na_2O 系の脱硫剤では、高い脱硫能を有する一方で、共存する SiO_2 の状態により同じ Na_2O 濃度でも脱硫性に大きな差が生じることを明らかにした。

第 3 章では、底吹きガス吹き込み技術としてガス吹き込みノズル先端部の凝固鉄生成限界とガス冷却能について述べた。溶鉄と接している底吹き羽口の先端部は、吹き込んだガスにより冷却され、生成した凝固鉄がガス吹き込みノズルの先端部に付着することでノズルを保護している。この凝固鉄を健全に形成させることは、安定した底吹きの制御を可能とし、更には、転炉の寿命を決めるため重要である。従来、羽口冷却に関する検討は成されてきてはいたものの、この凝固鉄の生成条件を定量化したものは無かった。本研究では、凝固鉄の生成限界条件に及ぼす諸因子の影響を明確化し、凝固鉄の生成限界を明らかにした。また、反応のあるガス種においても凝固鉄の生成限界条件に関する検討を行い、凝固鉄生成に関わる有効な反応熱の寄与を明らかにした。

以上、本研究は、機械攪拌式溶銑脱硫における脱硫剤溶融性の定量的評価、ならびに、転炉底吹き羽口冷却に及ぼすガス冷却能の定量的評価を行うことを通して、製鋼精錬プロセスの生産性や効率の向上に寄与するものである。

4.2 本研究の工学的意義と今後の課題

第2章に示した機械攪拌式溶銑脱硫における脱硫剤溶解性に関する知見は、脱硫剤の液相率には適正な条件が存在することを示している。従来、脱硫剤の液相率を増大させると、単調に脱硫速度が増大すると考えられていたが、機械攪拌式の場合、脱硫剤の凝集挙動が生じるため、過剰な液相は著しく脱硫剤の凝集を促進させ、この場合、生成した液相は凝集した脱硫剤に取り込まれてしまうことで脱硫には寄与しないことを明らかにした。この凝集が著しく進行する液相率以下の条件が最も効率の良い脱硫処理条件であり、液相の脱硫能(サルファイドキャパシティ)も考慮しつつ適正フラックス組成を検討することで脱硫処理の効率化に役立てていきたい。なお、凝集が著しく進行する液相率以下では、生成した液相のうち固体粒子間に取り込まれているものは少量であると仮定したが、脱硫挙動をより正確に扱うためには、更なる検討を加えていく必要があると考えられる。

第3章に示したガス吹き込みノズル先端部の凝固鉄生成限界とガス冷却能に関する知見は、転炉操業における底吹き羽口の冷却安定化でのガス吹き込み条件の指針として活用されている。従来、羽口耐火物の損耗速度から間接的に羽口の冷却状態を推測していたが、凝固鉄の生成限界条件を明確化することによって、転炉操業条件に応じた最低冷却条件を定量的に示すことができ、羽口冷却状態をより直接的に制御することが可能となった。凝固鉄は溶鉄の温度条件やガスの吹き込み条件により、その形状は大きな影響を受ける。溶鉄の温度変化に伴う熱負荷の変動に対して、凝固鉄の大きさが、過小である場合は凝固鉄が溶解してしまう懸念があり、一方で、過剰である場合は、凝固鉄内のガス流路の閉塞により必要なガスを吹き込めないことに加え、過冷却による羽口耐火物のスポール懸念がある。安定した羽口の冷却状態を維持し、底吹きの機能を最大限発揮するためには、凝固鉄の適正な形状維持が重要と考えられ、今後は、凝固鉄の形状推定を検討していく必要があると考えられる。また、酸素吹き込みがある条件では、吹き込まれた酸素による酸化発熱の負荷を考慮し凝固鉄形状の定量化を図っていく必要があり、今後の検討課題としたい。

以上、還元精錬の基幹プロセスである機械攪拌式脱硫と製鋼酸化精錬の基幹プロセスである転炉を対象として、プロセスの生産性および効率性の向上に関する課題について研究を行った結果をまとめた。本研究で得られた知見は、今後の製鋼精錬プロセスの生産性および効率性のさらなる向上の追及につながり、鉄鋼業の発展に寄与するものと確信している。

参考論文

- 1) 著者名：山崎強、小川雄司、荒井雅之、北村信也、松宮徹

論文題目：ガス吹き込みノズル先端部の凝固鉄生成限界とガス冷却能

学術誌名 巻・号・頁：鉄と鋼、Vol.104、No. 8、pp.409-416

発刊年月：2018年8月

- 2) 著者名：山崎強、北村信也、松宮徹

論文題目：機械攪拌式溶銑脱硫における脱硫剤溶解性の影響

学術誌名 巻・号・頁：鉄と鋼、Vol.105、No. 1

発刊年月：2019年1月掲載予定（2018年8月掲載決定通知受領）

副論文

学会予稿

- 1) 著者名：山崎強、小川雄司、北村信也

論文題目：CB 底吹き羽口の適正冷却条件に関する基礎試験

学術誌名 巻・号・頁：CAMP-ISIJ、Vol.13、No.4、pp.872

発刊年月：2000 年 9 月

- 2) 著者名：山崎強、小川雄司、北村信也、佐々木英彰、荒井雅之

論文題目：ガス混合による CB 底吹き羽口の冷却制御

学術誌名 巻・号・頁：CAMP-ISIJ、Vol.14、No.1、pp.100

発刊年月：2001 年 3 月

謝辞

本研究の実施ならびに本論文の執筆にあたり、多大かつ懇切なご指導を賜りました新日鐵住金株式会社 元顧問、金沢大学大学院自然科学研究科 客員教授 松宮徹博士に心より感謝致します。

また、大変有益なご指導をいただきました金沢大学学院自然科学研究科 教授 門前亮一博士、教授 三木理博士、教授 佐々木敏彦博士、教授 渡邊千尋博士に深くお礼申しあげます。

本研究は新日鐵住金株式会社(旧 新日本製鐵株式會社)技術開発本部にて実施されたものであり、研究の機会を与えてくださるとともに、共同研究者としてご支援、ご協力、ご指導を賜りました北村信也博士、小川雄司博士、荒井雅之氏、故佐々木英彰氏に心からお礼申し上げます。

また、本研究の実施に際し、多大なるご支援をいただきました現 新日鐵住金株式会社 製鋼研究部、各所技術研究部、本社、各所製鋼部、現 日鐵住金テクノロジー株式会社の OB を含む関係者の皆様に深く感謝いたします。